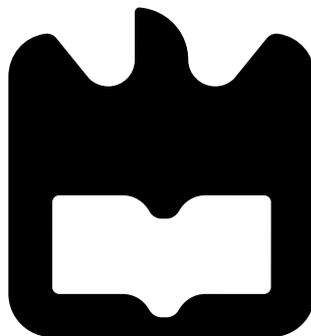




**Ana Laura  
Loureiro Martins**

**Aplicação da Tecnologia Laser para a Limpeza de  
Superfícies Metálicas na Aeronáutica**







**Ana Laura  
Loureiro Martins**

**Aplicação da Tecnologia Laser para a Limpeza de  
Superfícies Metálicas na Aeronáutica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira, Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.



**o júri / the jury**

presidente / president

**Doutora Margarida Maria Resende Vieira Facão**

Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

vogais / examiners committee

**Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira**

Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro (orientador)

**Doutora Joana Mesquita-Guimarães**

Investigadora no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação do Departamento de Mecânica da Universidade de Aveiro (arguente)



## agradecimentos / acknowledgements

Começo por agradecer ao meu orientador, Nuno Ferreira, por me possibilitar a oportunidade de trabalhar na área dos lasers, e pela disponibilidade ao longo destes últimos dois anos, assim como à professora Florinda Costa pelo seu apoio e disponibilidade na discussão dos resultados obtidos.

Da mesma maneira, quero agradecer à OGMA pela oportunidade de desenvolver este projeto, em especial ao Eng. Luís Casquilho e à Eng<sup>a</sup>. Cláudia Magalhães pela forma como me receberam, orientaram e pela formação essencial durante todo o processo de estágio. Agradeço também a todos os funcionários do hangar da pintura pela disponibilidade, ajuda prestada e os conhecimentos transmitidos.

Queria agradecer aos meus pais e à minha avó Laura por me terem dado a possibilidade e a oportunidade de estudar, de conseguir fazer um curso e nunca me deixarem desistir, e pela ajuda a concretizar este meu sonho. Sem o vosso apoio nunca teria conseguido chegar até aqui, obrigada do fundo do coração por tudo o que proporcionaram e continuam a proporcionar todos os dias.

Aos meus colegas de curso que se tornaram grandes amigos, Cátia Tavares, Ana Margarida Pinho, Ricardo Batalha, Dário Alves pela força e apoio que me dão todos os dias, dando aquela palavra amiga que é preciso para continuar a lutar todos os dias pelos problemas que aparecem.

Aos meus primos Ana e Héber que sempre lá estiveram para apoiar e tratarem como sendo uma irmã mais nova para eles. E claro ao meu padrinho e tia por me ajudarem.

Aos meus primos João Manuel, Graça Abreu, João Daniel, Andreia, Bruno Marques e Sofia Silva por me acolherem e darem a oportunidade de poder abraçar este novo projeto dentro de uma grande área que está em constante evolução.

Não posso deixar de agradecer à família de amigos que Lisboa, em especial a Belas e ao Casal do Rato pelo acolhimento durante toda a minha vida.

Por fim, não deixo de agradecer a todas as pessoas que fazem parte do Departamento de Física, nomeadamente a todos os professores que estiveram presentes na minha formação académica, não só pelo ensino, mas também pelo apoio dado.



## Palavras-chave

Remoção do esquema de pintura, provetes, primário, tinta de acabamento, laser *Nd:YAG*, aeronaves.

## Resumo

Neste trabalho é proposto uma alternativa aos processos tradicionais de remoção do esquema de pintura de uma aeronave, utilizados na OGMA, Alverca. Este método consiste na utilização de laser *Nd:YAG* pulsado com comprimento de onda de 1064nm para remover o esquema de pintura das aeronaves militares como civis. Inicialmente foram testados diversos parâmetros a ter em consideração no manuseamento do laser, nomeadamente a intensidade de corrente (potência do laser), frequência do feixe laser e a velocidade de varrimento da amostra. Estes parâmetros foram estudados de modo a não ocorrer alteração do substrato metálico. O efeito do tratamento a laser foi avaliado recorrendo às técnicas de espectroscopia de *Raman*, perfilometria ótica 3D, refletância, ângulo de contacto, microscopia ótica e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia. Os resultados obtidos por diversas técnicas comprovam a viabilidade e fiabilidade do processo de remoção do esquema de pintura.

Os tratamentos a laser foram realizados em dois tipos de aeronaves: militares e civis. Os esquemas de pinturas de ambas as aeronaves são constituídas por um primário e por uma tinta de acabamento. Os testes realizados comprovam que é possível a remoção do esquema de pintura de uma forma eficaz utilizando um laser, não alterando a liga de alumínio encontrando-se em condições para receber o novo esquema de pintura.

Para finalizar, verificou-se uma situação real, isto é, estimou-se o tempo que demoraria para remover todo o esquema de pintura de uma aeronave C-130H, aeronave militar. O estudo realizado mostrou que é possível a implementação desta tecnologia a nível industrial, contudo é requerido um laser com uma potência superior, devido às áreas elevadas de tratamento. Por tal, foi estimado o tempo de tratamento utilizando um laser existente no mercado, o *CL600*, e este foi reduzido para metade do tempo que a empresa OGMA necessita. Além disso, o processo tradicional, comparativamente à presente alternativa, é muito mais poluente para o meio ambiente, dispendioso em termos de recursos humanos e materiais consumíveis.



**Keywords**

Removing the painting, primer, finishing paint, laser treatment *Nd:YAG*, aerospacecraft

**Abstract**

This work proposes an alternative method to the traditional processes of removing the painting scheme of aircraft used by the Alverca based company OGMA. This method consists of using a pulsed *Nd:YAG* laser with a 1064 nm wavelength to remove the paint scheme from military and civil aircraft. Initially several parameters were tested and taken into account when handling the laser, namely the current intensity (laser power), the frequency of the laser beam and the sample's scanning speed. These parameters were studied to guarantee that they would not cause alteration of the metallic substrate. The effects of the laser treatment were evaluated using Raman spectroscopy, 3D optical profilometry, reflectance, contact angle, optical microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy.

Laser treatments were performed on military and civilian aircraft. The painting schemes of both types of aircraft consisted of a primer and a paint finish. The tests here carried out prove that it is possible to remove the painting scheme effectively using a laser, without altering the aluminum alloy and, therefore, being in conditions to receive the new painting scheme.

To finalize, a real situation was verified, in which it was estimated how long it would take to remove the entire painting scheme of a military aircraft, the C-130H. This study showed that it is possible to implement this technology at an industrial level, however a laser with a higher power will be required due to the large treatment areas. Therefore, the treatment time was estimated based on an existing laser in the market, the *CL600*, reducing the time that the OGMA company needs to complete the process to half. On top of all this, the traditional process is much more polluting to the environment and more costly in terms of human resources and consumable materials for operators, when compared to the present alternative.



# Conteúdo

<b>Lista de Figuras</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>v</b>
Lista Siglas . . . . .	vii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação e Enquadramento . . . . .	1
1.2 Estrutura do Documento . . . . .	1
<b>2 Processos de Decapagem e Estado de Arte</b>	<b>2</b>
2.1 Materiais de uma aeronave . . . . .	2
2.2 Esquema de Pintura . . . . .	3
2.3 Etapas de Remoção . . . . .	5
2.4 Processos de Decapagem . . . . .	5
2.5 Dificuldades na Remoção . . . . .	9
2.6 Tecnologia Laser . . . . .	9
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>16</b>
3.1 Descrição das Amostras . . . . .	16
3.2 Processamento das Amostras . . . . .	17
3.3 Técnicas de Caracterização . . . . .	18
3.3.1 Medição da Espessura da Tinta . . . . .	18
3.3.2 Perfilometria Ótica . . . . .	18
3.3.3 Microscopia Ótica . . . . .	19
3.3.4 Molhabilidade . . . . .	19
3.3.5 Espectroscopia de <i>Raman</i> . . . . .	20
3.3.6 Refletância . . . . .	21
3.3.7 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM) . . . . .	21
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>23</b>
4.1 Constituição das Tintas . . . . .	23
4.2 Aeronaves Militares . . . . .	24
4.2.1 Provete com Primário Militar (PM) . . . . .	24
4.2.2 Provete com Primário e Tinta de Acabamento Cinzenta (PAFM) . . . . .	29
4.2.3 Provete com Primário e Tinta de Acabamento Branca (PABM) . . . . .	31
4.3 Aeronaves Civas . . . . .	33
4.3.1 Provete com Primário Civil (PC) . . . . .	33
4.3.2 Provete com Primário e Tinta de Acabamento Branca (PABC) . . . . .	36
4.4 Condições Ótimas . . . . .	39
4.5 Situação Real . . . . .	41
<b>5 Conclusão e Trabalho Futuro</b>	<b>43</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>44</b>



# Lista de Figuras

2.1	Utilização de Materiais em Compósitos na aviação, adaptado de [2]. . . . .	2
2.2	Materiais de uma aeronave <i>Boing 747</i> . [6] . . . . .	3
2.3	Esquema de pintura aplicado na liga de alumínio das aeronaves, adaptado de [24]. . . . .	4
2.4	Etapas do processo de remoção do esquema de pintura das aeronaves utilizado na OGMA. . . . .	5
2.5	Representação esquemática dos elementos que constituem um laser: meio ativo, fonte de bombeamento e a cavidade ressonante, adaptado de [48]. . . . .	10
2.6	Espectro eletromagnético com os diferentes tipos de lasers utilizados na indústria [49]. . . . .	10
2.7	Efeitos da interação laser com a matéria, adaptado de [56]. . . . .	12
2.8	Variação da refletividade com o comprimento de onda para vários materiais metálicos, adaptado de [44]. . . . .	12
3.1	Provetes para aeronave militar e civil: a) PM; b) PABM; c) PAFM; d) PC e e) PABC. . . . .	16
3.2	Fotografia do sistema utilizado: a) laser; b) cabeça galvanométrica; c) mesa móvel; d) provete. . . . .	17
3.3	Esquema da forma de varrimento do laser no provete; a) cabeça galvanométrica; b) feixe laser; c) varrimento do feixe laser; d) provete; e) área limpa; f) mesa móvel. . . . .	17
3.4	i) Medidor da espessura de tinta ( <i>FMP100 DUALSCOPE</i> ): a) mostrador do equipamento, b) sonda; [71] ii) Equipamento de caracterização de perfilometra ótica 3D, <i>S-neox Sensofar</i> . [73] . . . . .	18
3.5	a) Esquema representativo das tensões superficiais da gota sobre uma superfície sólida, sendo( $\gamma_L$ ), ( $\gamma_S$ ) e ( $\gamma_{LS}$ ) as tensões superficiais líquido-gás, sólido-gás e sólido-líquido, respetivamente, adaptado de [78]; b) Classificações das superfícies consoante o ângulo de contacto [79]. . . . .	19
3.6	Esquema da utilização do método de molhabilidade: a) pipeta; b) gota; c) gota a ser analisada; d) amostra. . . . .	20
3.7	Diagrama dos estados de energia em Espectroscopia de Raman, adaptado de [82]; e Fotografia do equipamento utilizado na espectroscopia de <i>Raman</i> ; a) amostra; b) porta amostras; c) lente; d) microscópio e laser; e) comandos; f) espelho. . . . .	20
3.8	Sistema refletância: a) amostra; b) fibra ótica; c) suporte da fibra; d) lâmpada; e) peça extra branca. . . . .	21
3.9	Equipamento de análise do SEM/EDS, adaptado de [82] em que: a) SEM/EDS; b) câmara para as amostras; c) fonte de alta tensão; d) computador com o <i>software</i> . . . . .	22
4.1	a) Fotografia do provete primário (PM) após os diversos testes, destacando-se as amostras processadas com 6 kHz e diferentes velocidades de varrimento: 16 A nos retângulos verde e amarelo (amarelo após o envelhecimento) e 25 A nos retângulos vermelho e laranja (laranja após o envelhecimento); b) Espectros de <i>Raman</i> para as amostras com 6 kHz, 3 mm/s, 16 A e 25 A e espectros de referência do primário e da chapa. . . . .	24
4.2	a) Ângulo de contacto para o provete PM com uma 6 kHz; b) Imagem a 3D obtida através do perfilometro ótico da amostra processada com 6 kHz, 16 A e 3 mm/s. . . . .	26
4.3	a) Espectro de <i>Raman</i> para as amostras processadas com: 6 kHz e 25 A, para diferentes velocidades de varrimento; b) Gráfico da refletância para 6 kHz, 25 A e diferentes velocidades de varrimento. . . . .	26
4.4	Gráfico da refletância para as condições de 6 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento: a) sem envelhecimento; b) envelhecimento. . . . .	27
4.5	Gráfico da refletância para: a) 6 kHz, 3 mm/s e para diferentes correntes; b) 16 A, 3 mm/s e para diferentes frequências. . . . .	27
4.6	Espectro de <i>Raman</i> para 4 kHz, 3 mm/s e para diferentes correntes. . . . .	28
4.7	a) Fotografia do provete com tinta de acabamento cinzenta (PAFM) após os diversos testes, destacando-se as zonas processadas com 4 kHz e diferentes velocidades. O retângulo verde corresponde a 20 A, o amarelo a 22,2 A e o vermelho a 25 A. O retângulo a laranja corresponde à zona processada com 20 kHz e 25 A para velocidades superiores [9 - 3] mm/s; b) Espectro de <i>Raman</i> para a amostra com 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento. . . . .	29

4.8	Provete PAFM com a amostra processada com 4 kHz: a) Espectro de <i>Raman</i> para uma velocidade de 3 mm/s e diferentes correntes; b) Gráfico da refletância para 25 A e diferentes velocidades de varrimento. . . . .	30
4.9	Provete PAFM com as amostras processadas com uma 6 kHz, diferentes correntes e velocidades de varrimento: a) Gráfico da refletância; b) Espectro de <i>Raman</i> . . . . .	30
4.10	a) Fotografia do provete (PABM) após os diversos testes, destacando-se os retângulos: amarelo correspondente a 6 kHz e 25 A, verde correspondente a 6 kHz e 25 A, laranja correspondente a 4 kHz e 25 A e vermelho a 6 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento; b) Espectro de <i>Raman</i> para 6 kHz e 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento. . . . .	31
4.11	a) Espectro de <i>Raman</i> para 20 A e 3 mm/s para diferentes frequências; b) Imagem a 3D obtida através do perfilometro ótico da amostra processada com 4 kHz, 20 A e 3 mm/s. . . . .	32
4.12	a) Fotografia do provete (PC) após os diversos testes, destacam-se diversas amostras para diferentes velocidades: no retângulo vermelho destaca-se a amostra processada com 6 kHz e 20 A, o verde corresponde a 6 kHz e 22 A, o laranja corresponde a 4 kHz e 16 A e o amarelo corresponde a 4 kHz e 20 A; b) Espectro de <i>Raman</i> para as amostras com uma 3 mm/s. . . . .	33
4.13	a) Imagem a 3D obtida através da perfilometria ótica da amostra processada com 6 kHz, 20 A e 3 mm/s; b) Ângulo de contacto para o provete PC. . . . .	34
4.14	Gráfico da refletância da amostra processada com: 6 kHz, 20 A e diferentes velocidades de varrimento: a) acabada de pintar; b) envelhecimento. . . . .	34
4.15	a) Imagem a 2D obtida por perfilometria ótica da amostra processada com 6 kHz, 20 A e 3 mm/s. A verde estão representadas marcas provocadas pelo laser e a vermelho o padrão da texturização com a sobreposição dos pulsos; b) Ângulo de contacto para o provete PC com o envelhecimento do primário. . . . .	35
4.16	Amostra processada com 16 A e 3 mm/s e diferentes valores de frequências: a) Gráfico da refletância; b) Espectro de <i>Raman</i> . . . . .	35
4.17	a) Fotografia do provete com tinta de acabamento branca (PABC) após os diversos testes com 4 kHz e para diferentes velocidades de varrimento. No retângulo a vermelho encontra-se a zona tratada com 25 A, no retângulo verde 20 A e no retângulo amarelo 22 A; b) Espectro de <i>Raman</i> para a amostra processada por 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento. . . . .	36
4.18	Espectro de <i>Raman</i> para a amostra processada por 6 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento, realçando um retângulo vermelho referente ao surgimento dos picos do PC. . . . .	37
4.19	Imagem obtida através da perfilometria ótica do provete PABC, mostra a ondulação do envelhecimento da tinta. . . . .	37
4.20	a) Gráfico da refletância para 20 A e 3 mm/s para diferentes frequências; b) Espectro de <i>Raman</i> para a amostra processada com 6 kHz e diferentes valores de corrente e de velocidades de varrimento. . . . .	38
4.21	Imagem a 2D obtida através da perfilometria ótica do provete PABC da amostra processada com 15 kHz, 20 A e 1 mm/s. . . . .	38
4.22	Fotografia do provete PABM da amostra processada com 6 kHz e 25 A para uma largura de 9 cm; destaca-se com um retângulo verde a 1 mm/s e com um retângulo azul a 3 mm/s, também é possível identificar todo esquema de pintura completo, bem como flocos relativamente à tinta de acabamento, e a chapa completamente limpa apresentando o tratamento de cromatação (CCC). . . . .	39
4.23	Densidade de energia e velocidade de varrimento nem função da largura de varrimento (L) para os diferentes provetes das aeronaves militares: a) PM; b) PAFM em que * representam a densidade de energia máxima do laser utilizado; c) PABM. . . . .	40
4.24	Densidade de energia e velocidade de deslocamento da amostra em função da largura de varrimento (L) nos provetes das aeronaves civis: a) PC; b) PABC. . . . .	41
4.25	Dimensões da aeronave C-130 H. . . . .	41

# Lista de Tabelas

2.1	Componentes da liga de Alumínio <i>Al 2024-T3</i> . [10]	3
2.2	Processos de remoção do esquema de pintura	6
3.1	Denominação dos Provetes utilizados no presente trabalho.	16
3.2	Parâmetros do laser <i>Nd:YAG</i> utilizados.	17
4.1	Componentes e espessuras das tintas utilizadas no presente trabalho.	23
4.2	Rugosidade padrão, chapa e da amostra processada com 6 kHz, 3 mm/s e 16 A e 25 A.	25
5.1	Condições Ótimas para uma largura de varrimento de 1 <i>cm</i> .	43



# Siglas

$I_0$	Intensidade incidente
$\alpha$	Difusão Térmica
$\lambda$	Comprimento de Onda do laser
$\phi$	Diâmetro do <i>spot</i>
$\tau$	Relaxamento Térmico
$A$	Absorção
$CW$	Laser em modo contínuo ( <i>continuous wave</i> )
$E$	Energia de Pulso
$I(z)$	Intensidade de profundidade
$I$	Intensidade de corrente
$MASER$	<i>Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation.</i>
$Nd:YAG$	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet.</i>
$P$	Potência do Laser
$R$	Refletividade.
$f$	Frequência
$k$	Coefficiente de Extinção
$l$	Largura de varrimento
$n$	Índice de Refração
$p$	Profundidade de Absorção
$topcoat$	tinta de acabamento.
$u$	Coefficiente de Absorção
$v$	Velocidade de varrimento da amostra.
$z$	Distância percorrida pela radiação laser
Al 2024-T3	Liga de Alumínio
CCC	Tratamento de Cromatação ( <i>Chromate Conversion Coating</i> )
OGMA	Indústria Aeronáutica de Portugal, S.A.
PABC	Provete com Primário e Tinta de Acabamento Branca Civil
PABM	Provete com Primário e Tinta de Acabamento Branca Militar
PAFM	Provete com Primário e Tinta de Acabamento Cinzento Militar
PC	Provete com Primário Civil
PM	Provete com Primário Militar
RAM	<i>Radar Absorbent Material</i>
RCS	<i>Radar Cross Section</i>
Sa	Rugosidade média da amostra
Sq	Rugosidade média quadrática.
USAF	<i>U.S. AIR FORCE</i>



# 1. Introdução

## 1.1 Motivação e Enquadramento

O presente estudo pretende encontrar uma solução alternativa aos processos tradicionais de remoção do esquema de pintura de superfícies metálicas, utilizadas no ramo da aeronáutica, beneficiando o meio ambiente, os operadores e a economia da própria empresa. O objetivo pretendido com este trabalho é demonstrar a eficiência da tecnologia laser na remoção do esquema de pintura das aeronaves, diminuindo o tempo de operação e tornando-a mais limpa para o meio ambiente, em comparação com as técnicas atualmente utilizadas. Este trabalho foi realizado em parceria com a empresa OGMA, Indústria Aeronáutica de Portugal, S.A.. Esta empresa, situada em Alverca, tem atualmente 100 anos e contém como áreas de negócio a prestação de serviços de manutenção, revisão de motores e componentes, fabricação e montagem de estruturas e modernização de aeronaves militares e civis.

Este trabalho pretende explorar uma das tecnologias cuja evolução tem sido exponencial nos últimos anos: a limpeza de superfícies com laser. Nesta dissertação pretende-se estudar a eficiência desta técnica, sem que a superfície a limpar seja danificada ou alterada nas suas propriedades. É também objetivo contribuir para a redução dos resíduos produzidos e da poluição atmosférica associada. Este processo tem ainda como vantagem poder ser robotizado, apesar de implicar um investimento inicial elevado, mas que será compensado a médio/ longo prazo, pela sua rapidez e eficiência. Este investimento é essencial para a modernização da empresa, atendendo às potencialidades da tecnologia, à redução direta de custos de produção, tornando-a assim mais competitiva. Atualmente as empresas investem cada vez mais na automatização dos seus processos para se tornarem mais competitivas.

O presente estudo tem como objetivo concreto encontrar os parâmetros ótimos da tecnologia laser para a remoção das várias camadas do esquema de pintura no substrato aeronáutico, para posteriormente ser implementado na empresa OGMA. Os parâmetros estudados foram: a intensidade do feixe laser, a frequência do pulso e a velocidade de varrimento da amostra. Este estudo foi aplicado em aeronaves militares e civis.

## 1.2 Estrutura do Documento

Esta dissertação está dividida em 4 capítulos, para além deste capítulo introdutório. No Capítulo 2, são apresentados os principais métodos aplicados pela empresa atualmente e apresenta-se o estado da arte referente à investigação sobre a aplicação da limpeza a laser.

Segue-se o Capítulo 3, onde é feita a apresentação da metodologia, das estratégias empregues para a caracterização da superfície após as alterações devido ao tratamento a laser. No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos em função dos parâmetros do laser utilizados, para os dois tipos de aeronaves. Por fim são apresentados os resultados obtidos para uma situação real, utilizando uma amostra de uma aeronave militar C-130H.

Esta tese finaliza com o Capítulo 5, onde são apresentadas as conclusões do estudo em causa, e são feitas sugestões para trabalhos futuros para a possibilidade de aplicação desta tecnologia a nível industrial.

## 2. Processos de Decapagem e Estado de Arte

Neste capítulo são também apresentados resumidamente os materiais utilizados em aeronaves, bem como a composição da liga de alumínio, a constituição das tintas que revestem as mesmas e as espessuras das camadas de tinta. Aqui é ainda descrito o processo de remoção do esquema de pintura de uma aeronave e as técnicas empregues atualmente na empresa OGMA, assim como algumas aplicações do tratamento a laser na limpeza de materiais metálicos e exemplos da empregabilidade do mesmo em processos de fabrico aeronáutico. Neste capítulo é ainda feita uma revisão da literatura sobre a utilização da tecnologia laser no tratamento de superfícies.

### 2.1 Materiais de uma aeronave

As indústrias aeronáutica e aeroespacial têm vindo a utilizar cada vez mais os materiais compósitos, assim como as ligas de alumínio, devido ao facto destes materiais serem mais leves e com uma elevada performance devido às suas propriedades mecânicas. Na década de sessenta os compósitos começaram a ser usados com um carácter experimental nas aeronaves militares, em *spoilers* (peças móveis posicionadas sobre as asas das aeronaves), lemes e portas.

O uso de compósitos apresenta muitas vantagens, nomeadamente baixa densidade, elevada resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas e térmicas [1], razão pela qual se observa um aumento da proporção da sua utilização ao longo do tempo, como se pode visualizar na Figura 2.1. Nesta figura é ainda possível observar a percentagem de material compósito relativa ao peso total das aeronaves militares e civis ao longo dos anos.

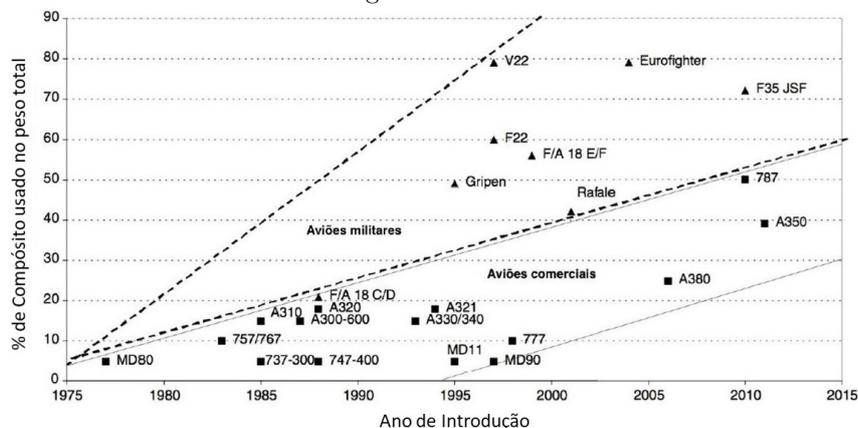
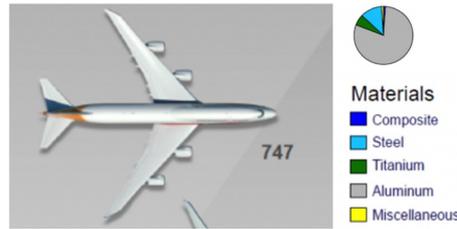


Figura 2.1: Utilização de Materiais em Compósitos na aviação, adaptado de [2].

A utilização de materiais compósitos apresenta como desvantagem o facto de não suportarem correntes elétricas elevadas provenientes de relâmpagos, por não serem bons condutores elétricos, comparativamente às ligas de alumínio, podendo originar delaminação, ou mesmo, falha estrutural do compósito [3]. Durante o processo de descarga elétrica podem ocorrer danificações em cabos de controle, dobradiças de solda, nas superfícies de controle e até provocar a explosão dos tanques de combustíveis [3]. Os efeitos diretos que os raios podem provocar são: a vaporização da resina dos tanques mediante a ocorrência de campos magnéticos e diferenças de potencial na estrutura, o que pode danificar os componentes que não foram blindados ou protegidos [3]. A limitação na utilização de materiais compósitos está na exposição constante aos relâmpagos, num voo entre 1 000 e as 10 000h, acontecendo cerca de uma vez por ano em aviões civis [4]. Por outro lado, nas estruturas metálicas, normalmente de alumínio, essa preocupação não existe, uma vez que, a elevada condutividade elétrica atua como proteção das descargas elétricas [5]. Na Figura 2.2 são apresentados esquematicamente os vários tipos de materiais utilizados numa aeronave.

Figura 2.2: Materiais de uma aeronave *Boeing 747*. [6]

A liga de alumínio mais utilizada nas aeronaves é o *Al 2024-T3* [7], daí a incidência sobre este metal ao longo desta dissertação. Esta liga metálica contém maioritariamente alumínio (*Al*) e também, em menor percentagem cobre (*Cu*), magnésio (*Mg*) e manganês (*Mn*), de acordo com a Tabela 2.1 [7–9].

Tabela 2.1: Componentes da liga de Alumínio *Al 2024-T3*. [10]

<i>Elementos</i>	<i>Wt(%)</i>	<i>Elementos</i>	<i>Wt(%)</i>	<i>Elementos</i>	<i>Wt(%)</i>
<b>Alumínio (Al)</b>	90,7-94,7	<b>Manganês (Mn)</b>	0,3-0,9	<b>Crómio (Cr)</b>	max. 0,1
<b>Cobre (Cu)</b>	3,8-4,9	<b>Ferro (Fe)</b>	max. 0,5	<b>Zinco (Zn)</b>	max. 0,25
<b>Magnésio (Mg)</b>	1,2-1,8	<b>Silício (Si)</b>	max. 0,5	<b>Tálio (Tl)</b>	max. 0,15

No processo de fabrico de uma aeronave é importante ter em conta as propriedades mecânicas dos materiais devido às condições atmosféricas adversas a que irão estar sujeitas. A liga de alumínio empregue é uma das mais comuns dada a sua elevada resistência à tração, resistência à fadiga e expansão térmica mínima [11]. Durante o fabrico a liga de alumínio é sujeita a um processo de envelhecimento natural, com controlo de temperatura (não ultrapassando os  $190^{\circ}\text{C}$  [12]) e tempo, para obter valores de dureza mais elevados [13]. Quando se observa a liga de alumínio em microscopia ótica, esta apresenta grãos alongados devido à laminação e quando é exposta a diferentes fadigas ela apresenta poros interceptados na superfície de fratura associados à formação de compostos intermédios [14]. Esta liga é tratada termicamente, trabalhada a frio e é envelhecida naturalmente até se encontrar estável (sigla 2024-T3). Por outro lado, pode sofrer ainda um processo de alongamento (sigla 2024-T351). Ambas as ligas são comparadas nas suas propriedades mecânicas, pois apresentam uma tensão de limite elástico e a sua resistência à tração são idênticas [15].

## 2.2 Esquema de Pintura

Devido às condições extremas a que as aeronaves estão sujeitas, é necessário que as suas superfícies sejam protegidas através da aplicação de revestimentos orgânicos (esquema de pintura), de modo a aumentar o tempo de vida útil, diminuindo os danos causados pelas condições atmosféricas adversas [16]. Estas podem afetar negativamente as superfícies sem revestimento, especialmente dos materiais compósitos, aço e alumínio, podendo neste caso provocar a sua corrosão [17]. Esses revestimentos orgânicos, também designados por tintas, são um dos componentes mais importantes para a proteção das superfícies contra o aparecimento de corrosão, assim como em esquemas decorativos associados às operadoras das aeronaves. Os anos de voo e o número de horas a que as aeronaves são sujeitas, provocam a deterioração da tinta, podendo abrir fissuras e delaminação que compromete a aderência e originando a perda da sua eficiência na proteção [18,19]. As aeronaves são expostas à radiação ultravioleta, a variações de pressão, temperatura e ambientes poluentes [20,21]. Um relâmpago quando atinge uma aeronave, provoca uma corrente que conduzirá pela tinta e sairá por uma extremidade, portanto o seu papel é também de proteção contra raios. A maioria das aeronaves é composta por alumínio que é um bom condutor elétrico [3]. As tintas das aeronaves militares podem conter ainda características específicas, como por exemplo, de proteção contra a deteção dos radares das forças inimigas [22]. No caso das aeronaves civis, o esquema de pintura é o mesmo, podendo sofrer alterações na espessura total de tinta, sendo essa alteração o resultado das camadas extras de tinta dos *liveries* (logótipos) dos operadores e ainda da camada de verniz [17]. A diferença do esquema de pintura está também ligado ao facto das aeronaves militares serem mais ágeis e rápidas, e por terem de sobrevoar a altitudes variáveis estando sujeitas a uma maior

concentração de poluição atmosférica, enquanto que as civis sobrevoam no limite da troposfera (12 km), mantendo um voo mais constante e estável, longe da concentração de gases [23] .

Presentemente os esquemas de pintura empregues nas aeronaves incluem uma conjugação de várias camadas (Figura 2.3). O processo começa com um pré-tratamento aplicado ao metal base (liga de alumínio), através da formação de um filme (cromatação), ou, em alternativa, pode aplicar-se um revestimento de pré-primário (*wash primer*), também à base de cromatos. De seguida, aplicam-se os revestimentos orgânicos, o primário (*primer*), composto à base de uma resina epóxi ou poliuretano com a espessura de  $25 \mu\text{m}$  (Figura 2.3). O seu objetivo é proteger a superfície contra o aparecimento de corrosão e servir de promotor de adesão. Por fim, a última camada, designada por tinta de acabamento (*topcoat*), também à base de uma resina de poliuretano ou polisulfito, sendo bem visível a olho nú e tem a função de reforçar a dureza, brilho e resistência às condições atmosféricas adversas [17].

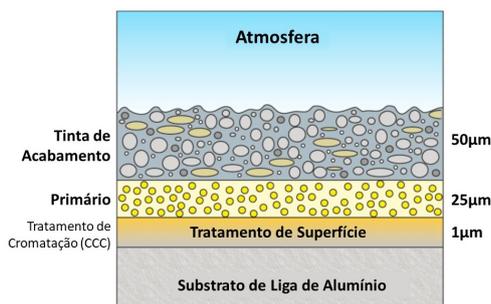


Figura 2.3: Esquema de pintura aplicado na liga de alumínio das aeronaves, adaptado de [24].

De acordo com o descrito para cada tipo de aeronave, atendendo às intempéries a que estão sujeitas é primordial que o esquema de pintura aplicado, tanto o primário como a tinta de acabamento, apresentem as propriedades necessárias a esse objetivo. Por este motivo, tanto nos aviões civis como nos militares, o esquema de pintura é o mesmo, mas os seus constituintes são diferentes.

Uma tinta (primário ou de acabamento) consiste numa dispersão de pigmentos em resinas, com uma composição líquida, geralmente viscosa, que quando é aplicada com uma espessura fina passa por um processo de secagem e transforma-se num filme fino, aderente à superfície, impermeável e flexível dando ao substrato características protetoras e decorativas. Os constituintes fundamentais da tinta são: resinas, pigmentos, solventes e aditivos. Ou seja, a resina é considerada não-volátil e tem a função de aglomerar as partículas de pigmentos [25]. Como a resina é um termoplástico, amolece com o calor e dissolve-se com solventes [25]. Os pigmentos oferecem a cor, uma certa resistência e opacidade, isto é, o poder de cobrir o substrato [25]. A avaliação desta capacidade, em relação a outros pigmentos, está relacionada com a proporção entre o pigmento colorido e o dióxido de titânio, com o qual se atinge uma padronização de cor. Outro aspeto importante dos pigmentos é a sua durabilidade ou a propriedade de permanência sem alterar a cor, a solidez à luz, pois a radiação ultravioleta destrói as moléculas do pigmento [25].

O dióxido de titânio afeta também a durabilidade das tintas, positivamente ou negativamente, sabe-se que uma molécula de  $TiO_2$  é capaz de absorver 99% da radiação solar UV que a atinge, a maioria da energia é transformada em calor e rapidamente dissipada no filme da tinta. A outra parte, é absorvida pela tinta, que ao reagir com o oxigénio e com a água forma hidróxidos e superóxidos, que por sua vez reagem com a resina polimérica da tinta. A resina pode absorver radiação UV diretamente, o que causa rutura das ligações mais fracas, por exemplo  $C-H$ , um fotão proveniente de UV é mais perigoso se for absorvido pela resina do que pelo pigmento. Esta absorção reduz drasticamente a taxa de degradação direta da resina polimérica da tinta, limitando a degradação completa da tinta [26]. A absorção desta molécula por parte da tinta é capaz de reduzir o ângulo de atrito interno da água (um dos constituintes dos solventes, responsável pela fluidez necessária para a aplicação), tornando a superfície da tinta hidrofílica, contribuindo para a sua autolimpeza [27].

## 2.3 Etapas de Remoção

No momento em que a aeronave chega ao hangar de pintura da OGMA é iniciado um processo de várias etapas de modo a retirar todo o esquema de pintura, como podemos observar na Figura 2.4. A primeira etapa a ser realizada é a lavagem alcalina utilizando um detergente com pH superior que 7 [28], no sentido de remover todas as substâncias perigosas à superfície, principalmente óleos e gorduras, ou outras matérias que afetam a ação do decapante utilizado. De seguida, faz-se o isolamento das aberturas, como por exemplo: cavidades, portas de acesso, janelas, superfícies em vidro e acrílico, materiais em compósitos, entradas de ar e saídas de escapes dos motores, superfícies de aço e *radomes* (nariz da aeronave), utilizando uma fita de papel plastificado de alumínio [17, 29]. Consoante o tipo de material que compõe a aeronave, material compósito ou metal, a estratégia de remoção do esquema de pintura altera-se, podendo usar-se métodos mecânicos (abrasivos), ou químicos (por imersão), em virtude de poder modificar as propriedades físicas e químicas das peças.

Nesta etapa é importante medir a espessura do esquema de pintura a ser substituído (através de um medidor de espessuras, Secção 3.3.1). Desta mesma forma, é possível saber a quantidade de tinta a remover, para garantir que não se ultrapassa o limite especificado nos manuais Internacionais com a aplicação do novo esquema de pintura [17, 29]. Relativamente aos compósitos a remoção é através de processos abrasivos (Tabela 2.2 no Secção 2.4). No caso de se tratar de uma superfície metálica aplica-se o decapante para limpar a superfície para que esteja de novo livre. Em qualquer tipo de aeronave é necessário fazer um tratamento de superfície, no qual se aplica um tratamento de cromatação (*wash primer*), que consiste na formação de uma camada de conversão contendo cromatos, designado por filme dourado (denominado *chromate conversion coating* ou CCC) com uma espessura de  $1\ \mu\text{m}$  [17, 29]. Este filme tem o intuito de proteger temporariamente a superfície, devido ao facto do exterior de uma aeronave ser constituída maioritariamente por alumínio e haver possibilidade de ocorrer corrosão [17, 29]. Nas aeronaves civis pelo facto de não se saber ao certo de que material são constituídos os capôs e os tanques de combustível, porque altera de modelo para modelo, aplica-se sempre a lixagem manual. No caso de um material polimérico, este reage com os solventes orgânicos presentes nos decapantes químicos, levando à quebra de ligações adesivas entre a matriz polimérica e o reforço fibroso danificando as propriedades do material, perdendo este o seu objetivo final [30]. No fim deste processo, a aeronave é lavada e seca estando pronta para realizar a sua manutenção e posterior aplicação de um novo esquema de pintura.

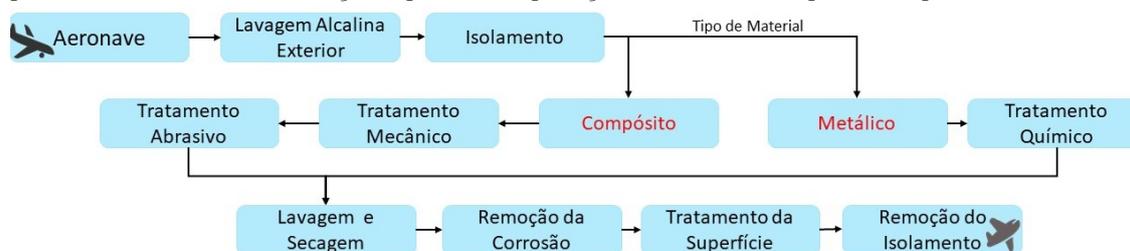


Figura 2.4: Etapas do processo de remoção do esquema de pintura das aeronaves utilizado na OGMA.

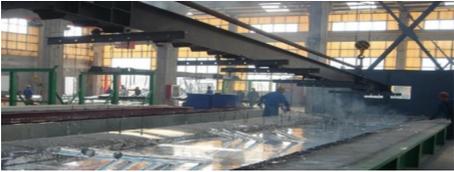
## 2.4 Processos de Decapagem

O objetivo é remover o esquema de pintura que reveste a aeronave sem danificar a sua superfície. Para tal, existe uma variedade de métodos, que são descritos individualmente nesta secção, apontando as vantagens e desvantagens de cada um de acordo, com o manual técnico da USAF (U.S. AIR FORCE), descrito na Tabela 2.2 [17]. Os métodos de remoção podem ser divididos em químicos, mecânicos e óticos. Os processos químicos e mecânicos são os mais abrasivos. O método ótico é uma tecnologia nova, que recorre a um laser, como vai ser feito no processo em estudo ou à utilização de uma lâmpadas de *Xénon* associada a um injetor de partículas de gelo seco.

O processo de remoção do esquema de pintura pode ser total, parcial (manutenção de uma única peça) ou mesmo só a reparação de parte do mesmo (remoção apenas da tinta de acabamento, de modo a alterar os *liveries*, em que a aeronave não chega a ir para a área da manutenção) [17, 29].

Neste último caso, a superfície é lixada, removendo a tinta envelhecida, e de seguida lavada com um solvente apropriado para se aplicar uma camada fina de primário, antes de aplicar a nova camada de tinta de acabamento. A remoção do esquema de pintura é realizado quando houver suspeita de corrosão, após verificação com partículas magnéticas ou por inspeção penetrante fluorescente (utiliza-se um líquido penetrante dentro das falhas e através de uma luz UV, este é visível diretamente onde foi colocado) [30]. De modo a evitar danos causados pelos produtos químicos utilizados é indispensável proteger os operadores com equipamento de proteção individual, (EPI's), adequados às atividades que executam, como por exemplo: botas de biqueira de alumínio, fato-macaco, máscara de gases e vapores, luvas e óculos [28].

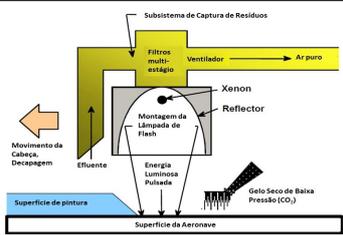
Tabela 2.2: Processos de remoção do esquema de pintura

Químico	Descrição	Procedimento utilizado em todos os tipos de acabamento orgânico do sistema de pintura, sendo os despintores químicos alterados de acordo com o acabamento orgânico e o tipo de aeronave. Na remoção química aplica-se uma camada de produto uniforme e deixa-se atuar durante 15-240 min e posteriormente procede-se à sua remoção. Raspa-se o acabamento solto e caso seja necessário repete-se a sequência até um máximo de três vezes. Por último, lava-se com água quente e removem-se os isolamentos [17].
	Ilustração	
	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo Eficaz;</li> <li>• Facilmente adaptável a diferentes aeronaves;</li> <li>• Tecnologia conhecida [17].</li> </ul>
	Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não aplicável em materiais compósitos, em virtude de atacar a resina, resultando na perda de resistência das fibras;</li> <li>• O seu prazo de vida útil é de apenas 6 meses a contar da data de fabrico, mantendo-se a uma temperatura entre os 4 e os 38 °C, dado que acima desta tornam-se corrosivos;</li> <li>• Todo o processo gera grandes quantidades de “lamas” (tinta/solvente) podendo conter crómio, entre outros metais tóxicos e substâncias orgânicas tóxicas oriundas dos solventes empregues;</li> <li>• Potencialmente agressivo para o operador e para o ambiente;</li> <li>• Intensivo em termos de trabalho [17].</li> </ul>
Imersão	Descrição	Utiliza-se num banho de decapagem química que funciona aproximadamente a 85°C, contrariamente ao método anterior, em que o despintor é aplicado por <i>spray</i> [17, 30]. Durante este processo tem que haver uma camada superior de óleo mineral que impeça a evaporação rápida do cloreto de metileno, que é colocado no banho. Quando se formam bolhas secas, estas têm que ser removidas com uma escova de <i>nylon</i> e de seguida enxaguada com água [20, 30, 31].
	Ilustração	
	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicável a peças pequenas e soltas, como por exemplo componentes de trens de aterragem;</li> <li>• Fácil de aplicação;</li> <li>• Reutilização do banho [17].</li> </ul>
	Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não é aplicável ao exterior da aeronave [17, 28];</li> <li>• Temperatura alta;</li> <li>• Água contaminada com resíduos perigosos e é imprescindível o seu processamento em conformidade [20, 30].</li> </ul>

(Continuação)

Abrasivo	Descrição	A lixagem mecânica pode ser <i>robotizada</i> ou manual, e tem como objetivo retirar o esquema de pintura e homogeneizar a superfície do material da chapa ou do compósito, preparando-o para receber o revestimento. Neste processo é fundamental a utilização de vários tipos de lixa de modo a não perfurar as ligas do material, sendo essencial a proteção de partes que podem ser danificadas [17, 32–34].
	Ilustração	
	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixo custo;</li> <li>• Facilmente adaptável a diferentes aeronaves;</li> <li>• Amigo do ambiente [32].</li> </ul>
	Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessidade de utilização de vários tipos de lixa, começando pelas mais grossas, passando progressivamente para as mais finas;</li> <li>• Intensivo em termos de trabalho;</li> <li>• Utilização <i>EPI's</i> adequados, uma vez que o pó libertado é perigoso para os operadores e aumenta o risco de explosão;</li> <li>• Potencia danos na estrutura da aeronave caso seja mal aplicado [17].</li> </ul>
<b>Processos fora da OGMA (empregues em último recurso)</b>		
Abrasivo Blasting	Descrição	Este método é realizado em locais próprios, com partículas de óxidos de alumínio, aço ou areia que são usadas na remoção de revestimentos existentes [30, 35]. Os fragmentos utilizados quando expostos ao ar podem inflamar e criar faíscas, por esse facto não se deve realizar em chapas muito finas, e assim como isolar áreas para que as partículas não danifiquem outros materiais. No final limpam-se todos os resíduos das áreas expostas usando um aspirador de pó ou ar à pressão [30, 36]. A remoção do esquema de pintura por jato de areia industrial convencional, usa areia de sílica suspensa numa corrente de ar de alta pressão para remover tinta das superfícies. O pó libertado é composto por partículas de tinta com areia e requerendo um tratamento específico durante o processo abrasivo [37, 38].
	Ilustração	
	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É eficiente em aços com baixa percentagem de carbono pois remove a camada de tinta, bem como os óxidos que se formaram, deixando a superfície mais limpa e pronta para um novo esquema de pintura;</li> <li>• Menos prejudicial para o ambiente do que os métodos químicos;</li> <li>• Facilmente adaptável a diferentes aeronaves.</li> </ul>
	Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessários espaços equipados com ventilação;</li> <li>• Remove apenas uma camada de tinta fina;</li> <li>• Não se deve utilizar em chapas com uma espessura menor que 0,16 cm, existindo o perigo de deformar ou distorcer o material base;</li> <li>• Potencial para provocar danos na estrutura caso seja mal efetuado;</li> <li>• Potenciais riscos para os operadores e de explosão;</li> <li>• A areia de sílica usada não é reciclada;</li> <li>• A mistura de resíduos de areia e aparas de tinta é descartada como resíduo perigoso [37].</li> </ul>

(Continuação)

PMB ( <i>Plastic Media Blasting</i> )	Descrição	O PMB vem substituir a decapagem química e o <i>Abrasive Blasting</i> , neste caso a aeronave deve ser isolada e lavada depois de seca. Este processo abrasivo emprega projeção de partículas plásticas macias, sendo por isso idêntico ao jato de areia. Por este motivo minimiza o efeito provocado nas superfícies sob a tinta [37, 39, 40].
	Ilustração	
	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menos prejudicial para o ambiente do que os métodos químicos;</li> <li>• Facilmente adaptável a diferentes aeronaves;</li> <li>• Reutilização das partículas por um sistema de recuperação;</li> <li>• As partículas podem ser recicladas entre 10 a 12 vezes antes de se tornarem muito pequenas para remover a tinta com eficácia [37].</li> </ul>
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessidade de uma cabine ventilada;</li> <li>• Partículas plásticas macias e angulares;</li> <li>• Potencial para provocar danos na estrutura caso seja mal realizado;</li> <li>• Desaconselhado em diversos materiais tais como: fibra de vidro, certos compósitos e algumas aplicações em componentes com uma camada fina;</li> <li>• Potenciais riscos para os operadores;</li> <li>• O acabamento da superfície pode não ser totalmente perfeito.</li> </ul>	
FlashJet <i>The Green Solution to Paint Removal</i>	Descrição	A lâmpada de Xénon é eletricamente energizada e emite um <i>flash</i> de luz que é absorvido pelo revestimento, sendo a energia dos fótons suficiente para causar a evaporação de uma camada fina de tinta (ablação). Enquanto o injetor de partículas de gelo seco de baixa pressão é aplicado simultaneamente para resfriar o substrato e retirar os resíduos, sendo de seguida aspiradas e capturadas por um filtro descartável de ar de alta eficiência. As únicas áreas que precisam de ser isoladas são as janelas de vidro e os acrílicos [41, 42].
	Ilustração	
	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não é preciso um pré-tratamento de limpeza, nem posteriormente um tratamento de pré-pintura, dado que deixa superfície completamente limpa;</li> <li>• Remove apenas uma camada pintada deixando todas as outras intácteis;</li> <li>• Pode ser empregue em qualquer material (metais e compósitos);</li> <li>• Método amigo do ambiente;</li> <li>• Potencial para diminuir os custos com mão-de obra;</li> <li>• Procedimento completamente automatizado, com controlo remoto, os operadores não são expostos à escória ou aos gases formados.</li> </ul>
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnologia recente;</li> <li>• Investimento inicial elevado;</li> <li>• Complexidade da tecnologia;</li> <li>• Adaptação difícil a diversos tipos de aeronaves [41].</li> </ul>	

## 2.5 Dificuldades na Remoção

Nos esquemas de pinturas das aeronaves, a quantidade de camadas sobre a superfície influencia todo o processo de remoção da mesma, e por este motivo são utilizados vários métodos de remoção dos esquemas de pintura (Tabela 2.2). Outro fator muito importante é o tipo de substrato que altera as técnicas e os parâmetros na remoção do esquema de pintura, como já mencionado anteriormente, assim como a própria limpeza do revestimento acaba por afetar a facilidade de remoção da tinta. Este procedimento ao ser efetuado de acordo com as normas, permite que os vários processos de remoção sejam eficientes [17], mesmo nas circunstâncias específicas em que se encontra o esquema de pintura, ou seja, a idade e as condições climáticas a que esteve sujeito.

Os processos de remoção do esquema de pintura, principalmente o químico, [17] exceto nos métodos mais físicos e no *Flashjet* [41, 42], também influenciam a própria remoção [17]. Se houver uma temperatura demasiado elevada o decapante seca rapidamente, logo reage de tal forma rápida que acaba por ser prejudicial. Por outro, lado se a temperatura for demasiado baixa diminui substancialmente a velocidade da reação pelo que torna o processo muito lento [17]. Nos diversos processos de remoção do esquema de pintura, existem inconvenientes em cada um deles, particularmente nos despintores químicos convencionais, porque atuam muito depressa e são tóxicos pelo que apresentam desvantagens quer para o operador, quer para o meio ambiente. Com a evolução tecnológica os novos despintores incluem aditivos que lhes aumenta o tempo de secagem possibilitando a otimização dos recursos humanos, pois enquanto o despintor atua, a equipa que antes estaria a controlar o processo pode estar a executar outros trabalhos [17, 30].

No caso dos métodos mecânicos, o grande inconveniente é a possibilidade de provocar danos na estrutura, caso a remoção da tinta não cumpra as normas. Como o preço dos abrasivos acaba por ser dispendioso, embora se possa reciclar, isto não impede a poluição atmosférica e pode ser prejudicial para a saúde do operador [30, 37]. Os métodos abrasivos são mais utilizados para repintura, visto que raramente se remove completamente o esquema de pintura [17, 33].

## 2.6 Tecnologia Laser

*Albert Einstein*, em 1905 postulou que a luz era constituída por *pacotes* discretos de energia denominados por *quanta de luz* que mais tarde passaram a chamar-se *fotões*. Em 1913, *Niels Bohr* desenvolveu o modelo do átomo no qual os eletrões orbitam à volta do núcleo em diferentes níveis de energia, bem determinados e os eletrões só podem transitar de um nível para o outro se receberem ou emitirem fotões com uma quantidade de energia bem definida. Posteriormente, em 1953 *Charles Hard Townes* e *Arthur Achawlow* construíram um dispositivo produzindo radiação micro-ondas, em vez de luz visível, que amplifica a radiação através da emissão estimulada, designado por MASER, acrónimo de “*Microware Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”. Seis anos depois *Gordon Gloud*, conseguiu pela primeira vez, a radiação por emissão estimulada que proporciona a amplificação da luz, ou seja, o “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”, o acrónimo LASER [43, 44].

Em 1960, *Theodore Mainman* fabricou o primeiro laser constituído por rubi e *Ali Javan* produziu um feixe contínuo com gás de *He - Ne*. Na década de 70, os lasers mais atrativos foram disponibilizados para a aplicação industrial como corte, soldadura, furação e marcação. Mais tarde nos anos 80 e início de 90, os lasers foram bastante desenvolvidos e explorados em diversas aplicações, nomeadamente no tratamento de superfícies, e como instrumentos de pesquisa [45].

Um laser é constituído por três elementos essenciais: um meio ativo, onde os átomos /moléculas /iões são capazes de emitir radiação; uma fonte de bombeamento de energia que excita os átomos que se encontram no meio ativo; e uma cavidade ressonante constituída por dois espelhos, onde o feixe de radiação é sucessivamente refletido, obrigando-o a passar numerosas vezes pelo meio ativo (Figura 2.5) [46, 47].

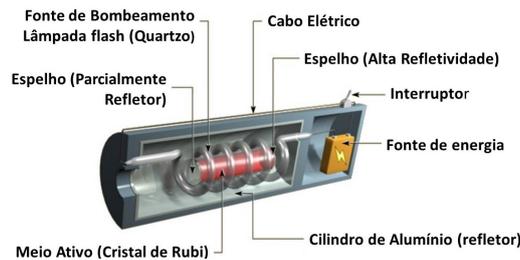


Figura 2.5: Representação esquemática dos elementos que constituem um laser: meio ativo, fonte de bombeamento e a cavidade ressonante, adaptado de [48].

De acordo com a composição do meio ativo, este pode estar no estado líquido ou *dye* que amplificam a luz, passando-a por corantes orgânicos nomeadamente numa solução líquida; no estado sólido, utilizando cristais ou vidros, como é o caso do laser *Nd:YAG* e o de rubi; no estado gasoso, onde uma corrente elétrica passa por um gás, como por exemplo os lasers de *He-Ne* e *CO<sub>2</sub>* [44]. Podendo também, ser compostos por um díodo, gerados por dois semicondutores geralmente de *GaAs*; ou por excímeros, no qual ocorre emissão de radiação ultravioleta e mais recentemente feitos de uma fibra ótica como meio ativo [44]. Na Figura 2.6 estão representados os diversos tipos de laser no espectro eletromagnético.

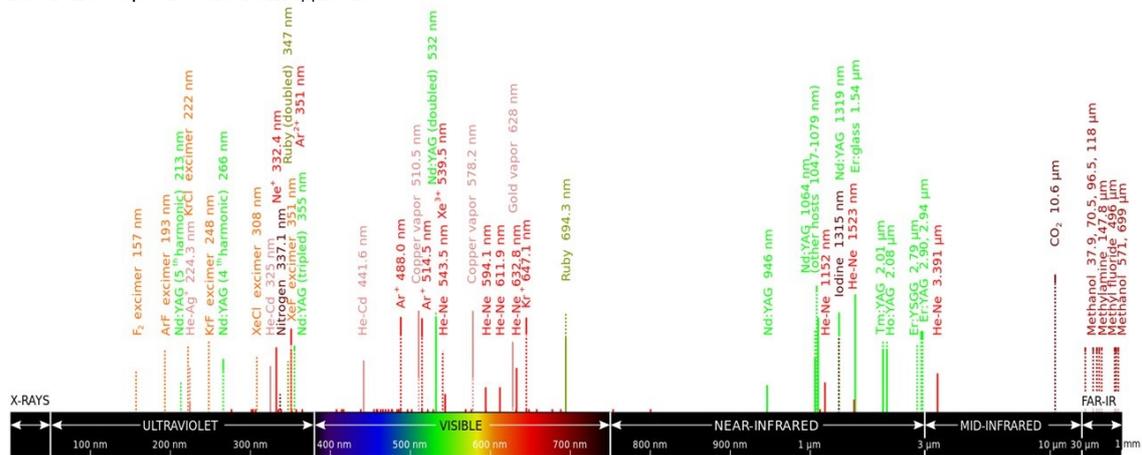


Figura 2.6: Espectro eletromagnético com os diferentes tipos de lasers utilizados na indústria [49].

Existem dois tipos de lasers, os contínuos e os pulsados, com características únicas na largura de pulso, ultracurtos e potência extremamente elevada, que consequentemente são ideais para ablação [18]. Com esta característica começam a ser uma nova ferramenta de precisão para remover o material da superfície. A eficácia desta abordagem torna-os muito interessantes para a conservação do património e para eficácia desta abordagem na remoção de tinta em pergaminhos e metais [50]. No decurso do tempo, os investigadores têm dado atenção à perfuração de micro-buracos usando lasers de femtosegundos, para melhorar a adesão dos novos revestimentos à superfície, quer nos materiais transparentes, quer nos opacos [51]. Atualmente os lasers de alta potência são os mais utilizados, como ferramentas em diversas aplicações, nomeadamente, para a modificação da superfície devido às suas propriedades únicas, como: a coerência espacial e temporal, a densidade de potência, contínua ou pulsada, e a radiação eletromagnética monocromática. A aplicabilidade destes lasers passa pelo tratamento de diversos tipos de materiais, análise espectroscópica, fotoquímica, microscopia e na fusão nuclear, mas também no quotidiano como por exemplo no leitor de barras, impressoras, dispositivos médicos, cirúrgicos, e nas comunicações óticas [52].

Analisando melhor o funcionamento do laser *Nd:YAG* (*Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*) de estado sólido, em que o seu meio ativo é constituído por um cristal de  $Y_3Al_5O_{12}$  denominando por *YAG*, dopado com aproximadamente 2% de iões terras raras de neodímio [44]. O esquema de emissão do laser em questão baseia-se em quatro níveis, onde o bombeamento advém de uma fonte exterior, fornecendo energia ao meio ativo de forma seletiva para alcançar a inversão da população, através da excitação dos átomos para o estado de maior energia. O laser *Nd:YAG* pode funcionar em modo contínuo (*CW-continuous wave*) ou pulsado, porém no decorrer deste

trabalho foi usado em modo pulsado [3, 44]. Os lasers pulsados atuam com um tempo na ordem dos picosegundos, sendo a energia obtida absorvida pelos elétrons livres da superfície ocorrendo o acoplamento elétron-fotão e a energia é transferida para a rede-cristalina. Quando a duração do pulso é menor, em relação ao tempo de acoplamento, pode ocorrer mesmo a formação de plasma. Se o tempo de acoplamento entre o elétron e o fóton for menor que a duração do pulso, a interação laser-material advém da difusão de calor e, portanto, um gradiente de temperatura resultando numa difusão térmica [53].

No presente estudo, um aspeto importante é a interação que ocorre entre o feixe laser *Nd:YAG* e superfície. Quando a radiação eletromagnética incide na superfície podem ocorrer vários fenómenos, tais como refração, absorção, dispersão e transmissão da radiação [44]. No momento em que há absorção de radiação por parte dos materiais depositados sobre a superfície podem acontecer vários efeitos, nomeadamente o aquecimento, fusão, vaporização e formação de plasma, isto é, ocorrem transformações físicas/químicas do material num tempo muito curto [44]. Um fenómeno importante no processamento a laser é a absorção da radiação, a qual depende da natureza da mesma (intensidade, comprimento de onda, ângulo de incidência) e das características do material (composição, rugosidade e a presença de impurezas) [44]. No que se refere à rugosidade da superfície, a radiação incidente é submetida a fenómenos de dispersão em diversas orientações originando a sua reflexão difusa [44]. Também as impurezas e os defeitos existentes na superfície, podem promover uma intensa absorção e conseqüentemente o sobreaquecimento, que poderá conduzir a alterações localizadas indesejadas [44].

Durante o tempo em que existe absorção da radiação pelo material, existe uma interação da radiação eletromagnética com o material. A radiação eletromagnética pode interagir apenas com os elétrons dos átomos do material, porque os núcleos são muito pesados e não conseguem acompanhar as altas frequências da radiação laser. Devido a essa característica, a intensidade da radiação laser absorvida pelo material é expressa pela lei de *Beer-Lambert* [54]:

$$I(z) = I_0 e^{-uz} \quad (2.1)$$

onde  $z$  corresponde à distância percorrida pela radiação laser,  $I(z)$  é a intensidade na profundidade,  $I_0$  é a intensidade incidente, e  $u$  é o coeficiente de absorção, o qual, depende do meio e comprimento de onda da radiação no vácuo [54]. A profundidade ótica de penetração da radiação laser ( $X$ ), é definida pelo inverso do coeficiente de absorção ( $u$ ), sendo a intensidade reduzida por um fator de  $1/e$  [54]:

$$X = \frac{1}{u} \quad (2.2)$$

Outro facto que influencia os efeitos da interação laser-material é a fração da radiação incidente que é absorvida na incidência normal [54]. Para materiais opacos, a absorção ( $A$ ) é expressa por:

$$A = 1 - R \quad (2.3)$$

onde  $R$  é a refletividade do material, a qual para uma incidência normal da radiação laser, pode ser determinada pelo índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ) [54].

$$R = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \quad (2.4)$$

com  $n$  e  $k$  funções dependentes do comprimento de onda e da temperatura [44, 54].

Um dos fatores mais importantes é a coerência espacial, que caracteriza o feixe laser como uma ferramenta de alta densidade de radiação focada numa área muito pequena. Ao controlar a intensidade do feixe, altera-se a carga térmica fornecida ao material a qual pode ser ajustada para a aplicação e da transformação pretendida [44].

A interação do laser com o material envolve um feixe mais ou menos focado consoante a abordagem e transfere parte da sua energia para o material [55]. Dependendo da energia absorvida pelo material, são vários os efeitos possíveis da interação laser com a matéria, como se ilustra na Figura 2.7. Numa primeira fase, a interação pode conduzir simplesmente ao aumento local da temperatura, aquecendo o material (Figura 2.7 a) sem ocorrer qualquer tipo de deformação [44].

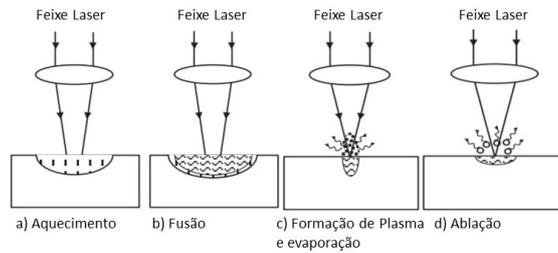


Figura 2.7: Efeitos da interação laser com a matéria, adaptado de [56].

Quando a intensidade do laser é elevada (Figura 2.7 b), a temperatura à superfície é muito elevada e pode-se alcançar o ponto de fusão e de ebulição [44]. Para potências superiores, a superfície irá começar a evaporar antes que se atinja uma profundidade de material fundido (Figura 2.7 c) [44]. Mais uma vez, sublinha-se que a fusão depende do fluxo de calor no material e este depende tanto da condutividade térmica como do calor específico do mesmo [44]. Assim que a vaporização se inicia, as interações entre o vapor resultante e o feixe laser incidente, tornam-se importantes para determinar o efeito global da irradiação do laser sobre o material [44]. Após a ionização do vapor forma-se um plasma (Figura 2.7 c) [2, 44]. Na ablação por laser (Figura 2.7 d) há remoção de material da superfície sólida. A remoção do material acontece por efeitos foto-térmicos ou foto-químicos. No efeito foto-térmico, a energia do laser é absorvida pelo material e convertida em energia térmica [3]. A consequência do aumento da temperatura à superfície pode facilitar a remoção do material através da geração de tensões térmicas. Quando a energia incidente é elevada, a temperatura à superfície excede o ponto de ebulição produzindo uma vaporização rápida [3]. Este processo é geralmente chamado por ablação térmica. Na foto-ablação, a energia do fóton incidente quebra as ligações moleculares, resultando na remoção do material por fragmentação molecular sem danos térmicos significativos [3]. No efeito foto-químico ocorre uma reação química após a absorção da luz por agentes fotossensibilizados [57]. Tal sugere que, para o processo de ablação, a energia dos fótons deve ser maior do que a energia de ligação [44].

É importante ter em consideração o relaxamento térmico ( $\tau$ ) que relaciona a dissipação de calor durante a incidência do pulso laser, sendo expresso por [44]:

$$\tau = \frac{d^2}{4\alpha} \quad (2.5)$$

em que  $d$  representa a profundidade de absorção e  $\alpha$  a difusão térmica.

Para facilitar a foto-ablação do material com efeitos térmicos, o tempo do pulso laser deve ser mais curto do que a relaxação térmica [44, 55]. Para pulsos curtos (tempo de pulso na gama dos picosegundos até aos milissegundos), a energia do laser é confinada a uma profundidade muito pequena com uma dissipação térmica mínima. O processo de ablação ocorre quando excede a energia limiar do material, acima da qual a remoção do mesmo é facilitada pela quebra de ligações. Para além disso, a ablação do material resulta da formação bem definida de crateras na superfície [44, 55].

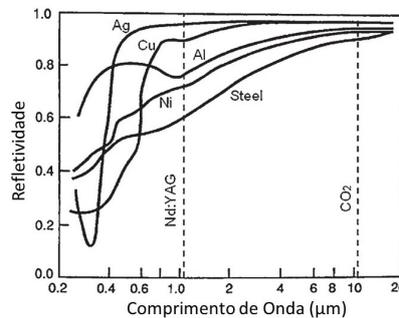


Figura 2.8: Variação da refletividade com o comprimento de onda para vários materiais metálicos, adaptado de [44].

A variação da refletividade com o comprimento de onda de alguns materiais metálicos é apresentada na Figura 2.8. Os comprimentos de onda dos dois lasers mais usados na indústria ( $Nd:YAG$  e  $CO_2$ ) estão também indicados na figura. Como se pode observar, a refletividade nos materiais metálicos é maior para comprimentos de onda superiores, ou seja, os materiais tendem a

absorver menos à medida que o comprimento de onda aumenta. Isto significa que para se conseguir máxima absorção é imprescindível trabalhar numa gama de menores comprimentos de onda [44]. O comprimento de onda pode ser relacionado com o inverso da temperatura, através da lei de *Wien* ( $\lambda_{max} = 2892.T^{-1}$ ), que relaciona o comprimento de onda, onde se situa a máxima emissão de radiação eletromagnética de corpo negro e a sua temperatura. Quanto maior for a temperatura de um corpo negro, menor será o comprimento de onda para o qual a emissão é máxima [58]. Com o aumento da temperatura a refletividade do material diminui, sendo este fenómeno importante no processo da interação laser-matéria, resultando num aumento significativo da temperatura da superfície com a radiação do laser [54]. Existem outros parâmetros que influenciam a capacidade de absorção do material, incluindo o ângulo de incidência da radiação e as condições da superfície do material [54]. A energia absorvida pelo material durante a interação laser-material é convertida em calor provocando um aumento da sua temperatura. A energia por pulso ( $E$ ) pode ser calculada tendo em consideração a taxa de repetição do laser por frequência e pela potência do mesmo [59]:

$$E = \frac{P}{f} \quad (2.6)$$

### 2.6.1 Aplicações do Laser

Em 1983, *Woodreffe* [60], construiu um protótipo que se baseava na exposição de laser pulsado para quebrar o adesivo que ligava um material orgânico a um metal, por exemplo, a remoção de tinta, gordura e similares de um substrato por ablação sem o danificar. A remoção de tinta, com baixa condutividade térmica foi realizada com um laser CW, de modo a ocorrer a ablação, mas não o suficiente para causar a formação de plasma no substrato [60].

*Pantelakis et al.* [61] analisou uma liga de alumínio e estudou a alteração dos processos de remoção de tinta utilizando lasers de excímeros,  $CO_2$  e *YAG*, [61] tendo verificado que não existe efeito significativo dos processos de remoção do esquema de pintura, na tensão de limite elástico e na resistência à tração final da liga [61]. No entanto, foi observada uma alteração da ductilidade e da resistência à tração da liga com o laser excímeros após a remoção do esquema de pintura [61].

Em 2004 *Walters* [59] utilizou um pulso curto para remover uma tinta cinzenta fosca e outra com branco brilhante de um substrato de alumínio, tendo constatado que apesar de poupar energia, a tinta não era totalmente removida pois evaporava e voltava a depositar-se na superfície do substrato [59]. De modo a evitar esta situação, utilizou um conjunto de pulsos com uma energia cinco vezes superior [59]. A remoção do esquema de pintura numa liga de alumínio, foi realizada com auxílio de um laser *Nd:YAG* com pulsos curtos ( $< 20$  ns) acoplado a uma fibra [59]. O tratamento a laser também já foi utilizado na remoção de materiais orgânicos, nomeadamente tintas existentes em substratos com propriedades muito semelhantes aos que estão a ser alvo de estudo neste trabalho [59]. No caso da tinta cinzenta, observou-se uma ligeira descoloração devido ao facto da energia empregue ser reduzida não sofrendo ablação. Contudo, este resultado foi mais eficiente, relativamente à mesma aplicação na tinta branca [59]. Neste caso, a remoção foi quatro vezes superior relativamente à utilização de um laser contínuo, isto é, o calor efetivo da remoção foi de 3 kJ/g por pulso no caso da aplicação do laser pulsado [59]. O mecanismo de remoção do revestimento foi denominado por fraturas induzidas por ondas de calor, e não por ablação [59]. A remoção da tinta com um laser *Nd:YAG* pulsado, pode também ser realizada por evaporação ou por combustão, requerendo neste caso a utilização de mais energia [59].

Caso a tinta seja um branco brilhante, os valores do calor efetivo de ablação são mais baixos em relação aos da tinta cinzenta, tendo a tinta saído em grandes flocos. É conjecturado que a onda de calor é mais forte na interface revestimento/substrato para a tinta branca e o material é descolado pela onda de calor refletida [59]. Com este resultado foi possível desenvolver um protótipo de limpeza a laser com uma potência média de apenas 7 W, esse protótipo demonstrou que as taxas de remoção de tinta eram de [3 - 50]  $cm^2/min$ , dependendo do tipo de tinta e da sua espessura [59]. O protótipo utiliza um modelo *CFR 800* da *Big Sky Laser Technologies (BSLT)* como dispositivo a laser, devido ao seu design compacto, à capacidade de fornecer potência na faixa de 8 a 16 W e à largura de varrimento ser ajustável de [0,3 - 1] polegadas.

Litchfield *et al* [62] em 2005, testou lasers de excímers e *Nd:YAG*, tendo este último mostrado eficácia na limpeza de trilhos ferroviários, em que o substrato era um metal, podendo ocorrer um ligeiro dano térmico [62]. No caso dos lasers de excímeros, que atuam no UV, têm apresentado êxito no processamento de muitos polímeros orgânicos sendo eficazes na sua limpeza, mas a absorção é alta em metais, causando efeitos de aquecimento ou fusão do substrato [62]. Os lasers de excímeros e *Nd:YAG* também podem ser usados para endurecer metais introduzindo tensões compressivas na superfície, contudo as condições de operação não são as mesmas, das utilizadas nas limpezas de superfícies [62]. Na limpeza de trilhos ferroviários com a utilização do laser *Nd:YAG* não houve qualquer dano térmico no aço, este só ocorreu após mais de cinco bilhões de pulsos [62]. Neste estudo, uma das medições foi o ângulo de contacto utilizando água, após a limpeza, sendo este elevado devido à contaminação do substrato pelo material orgânico depositado [62].

Zhang e Liu em 2018 [63], estudaram a remoção de contaminantes orgânicos utilizando um feixe laser que evaporava os contaminantes, de modo a que não ocorresse um efeito térmico significativo sobre o substrato metálico [63]. No entanto, para remover uma camada de óxido, a interação entre o feixe laser e a camada pode gerar efeitos térmicos suficientes para induzir uma oxidação térmica adicional, ou mesmo fundir uma camada fina da superfície [63]. Este efeito térmico depende de vários fatores, incluindo o comprimento de onda do feixe laser, largura de pulso, espessura e natureza das camadas de óxido bem como a natureza do material do substrato [63].

Na remoção a laser de camadas de óxido de substratos metálicos existem dois mecanismos, a ablação térmica e os efeitos mecânicos [63]. Foi relatado por Kearns *et al.* que ocorriam combinações dos efeitos térmicos e mecânicos na remoção de óxido com uma espessura de 300 nm num substrato de cobre, utilizando lasers com comprimentos de onda 1064 nm, 532 nm e 266 nm, com pulsos de nanossegundos [63]. Os resultados mostram que a limpeza a laser com comprimento de onda de 532 nm induzia mais oxidação térmica. [63] Contudo, utilizando um laser *Nd:YAG* com uma fluência mais baixa, num aço oxidado a alta temperatura o laser removia uma camada de óxido de 1  $\mu\text{m}$  sem que houvesse a ocorrência de ablação térmica. [63]

Dimogerontakis, *et al* [63] utilizaram um laser *Nd:YAG* ( $\lambda=1064$  nm) com uma largura de pulso de 10 ns, para remover lubrificantes e camadas de óxido de uma liga de *Al-Mg*, tendo verificado que ocorreu uma oxidação térmica na liga durante a irradiação do laser ao ar [63]. Verificou ainda que o aumento da potência do laser aumentava a espessura do óxido na liga [63].

A aplicação do laser está cada vez mais a ser empregue na indústria aeronáutica, de modo a melhorar os processos de fabricação, sendo menos prejudicial ao meio ambiente e aos operadores. O seu fácil manuseamento a nível industrial e a precisão com que a radiação laser incide numa área desejada são fatores importantes para a utilização desta técnica [64]. Considerando o tratamento de uma superfície utilizando um laser CW com  $\lambda=1064$  nm acoplado a uma fibra melhorou várias propriedades nas superfícies metálicas, nomeadamente a resistência, dureza, rugosidade, coeficiente de atrito e resistência química [64]. Neste estudo utilizaram-se amostras de aço que foram irradiadas pelo laser durante 35 s, tendo-se observado uma pequena alteração de sua composição química e diminuição da rugosidade. A empregabilidade de lasers na produção industrial de micro e nanoestruturas de superfícies metálicas impedindo assim a formação de óxidos que originam a corrosão é cada vez mais uma realidade [64].

Os lasers também são utilizados na soldadura, substituindo os processos convencionais de rebitagem. Atualmente, as técnicas de soldadura a laser utilizam os lasers *Beam Welding* (LBW) e o *Friction Stir Welding* (FSW) já empregues na indústria aeronáutica [65]. No processo de soldadura é utilizado um laser de Yb-fibra (IPG modelo YLR-2000) com 2 kW de potência. [65] A soldadura a laser apresenta maiores valores de carga máxima à rutura.

Também é possível tratar com laser os bordos de ataque das pás da turbina de uma aeronave, melhorando a durabilidade da chapa e a resistência a objetos estranhos, sem prejudicar a própria superfície [66]. As tensões residuais compressivas profundas e de alta magnitude induzidas pelo laser *peening* aumentam a resistência dos materiais a falhas na superfície, como a fadiga por desgaste e fissuras provocadas pela corrosão. O calor gerado pela a atuação do laser na superfície também pode ser usada para endurecer superfícies, modelar ou endireitar peças [66]. O laser *peening* é uma das ferramentas a ser empregue num futuro próximo como forma de endurecer a superfície e melhorar as propriedades mecânicas das estruturas metálicas em peças de automóveis, equipamentos industriais

e em ferramentas, como por exemplo em lâminas de turbinas, componentes do rotor, discos, veios de transmissão, componentes de rolamento e no tratamento de fixadores de furos nas aeronaves [66].

O estudo realizado por *Zhao* em 2010 [67], utilizou um laser *Nd:YAG*, e um laser *peening* para a produção de uma peça de Al 7075-T7351 constituída essencialmente por alumínio e em menor quantidade o zinco, contrariamente à liga Al 2024-T3 em que contém mais percentagem de cobre. No entanto, *Anderson* e *Shin* (2006) apontaram que o revestimento pode não ser necessário se um laser de alta potência com um comprimento de onda menor como *Nd:YAG* for usado em vez do laser *peening*. Esta alteração do laser *peening* para o laser de *Nd:YAG*, com uma eficiência e com um comprimento de onda menor, remove a necessidade de tinta, reduz o consumo elétrico, e é menos poluente e não danifica o material base [67].

Os lasers *Nd:YAG* e o  $CO_2$  foram ainda aplicados na remoção de revestimentos em poliuretano em aeronaves [15, 61]. A utilização destes lasers relativamente ao laser de excímeros provocou uma menor degradação das propriedades mecânicas da liga de alumínio (2024-T3) [15].

De modo a substituir os processos tradicionais muito poluentes e bastantes dispendiosos, a Força Aérea dos EUA foi impulsionada a implementar um laser  $CO_2$  pulsado de 20 kW acoplado a um robot móvel para fazer a remoção da tinta em aeronaves [68]. Neste caso, a remoção de tinta a laser tem sido frequentemente descrita como um processo de ablação, mas assemelha-se mais à vaporização e conseqüente combustão da tinta [69]. Para evitar danos térmicos na superfície da aeronave, a energia do laser deve ser transferida de forma rápida, pulsada ou contínua varrendo a superfície [69]. Em ambos os casos, a camada superior da tinta é aquecida e depois vaporizada, seguida por combustão imediata, à medida que sai da superfície e encontra oxigénio no ar [69]. A tinta aplicada em compósito absorve cerca de 92% da radiação do laser de  $CO_2$ , induzindo uma onda calor que elimina as restantes camadas. Por outro lado, a tinta aplicada em compósito apenas absorve 11% com o laser *Nd:YAG* [70]. Situação contrária ocorre para a absorção da tinta na liga de alumínio, em que é superior para o laser em estudo (*Nd:YAG*), comparativamente ao laser  $CO_2$  [70].

### 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo vamos começar por descrever o tipo de amostras utilizadas para remoção da tinta através do laser, bem como o procedimento utilizado. Também serão descritas as técnicas de análise e caracterização das superfícies das amostras, antes e depois da passagem do laser, de modo a comprovar a viabilidade e fiabilidade do processo na remoção do esquema de pintura.

#### 3.1 Descrição das Amostras

Para a realização desta dissertação foram utilizadas amostras fornecidas pela empresa OGMA. Como referido anteriormente as aeronaves são constituídas principalmente por metais e compósitos. As amostras que serão estudadas ao longo deste trabalho serão provetes metálicos da liga de alumínio, 2024-T3 como se pode ver na Figura 3.1, possuindo as seguintes dimensões:  $10 \times 10 \times 0,1 \text{ cm}^3$ . Neste trabalho foram estudadas três provetes das aeronaves militares, nas seguintes condições: i) só com primário (PM), ii) com primário e tinta de acabamento branco (PABM), iii) com primário e tinta de acabamento cinzento fosco (PAFM); e dois provetes pertencentes à aeronave civil: i) só com primário (PC) e ii) com primário e tinta de acabamento branco (PABC). Na Tabela 3.1 está representada a denominação que cada provete irá ter ao longo desta dissertação.

Tabela 3.1: Denominação dos Provetes utilizados no presente trabalho.

		Militar	Civil
Primário	Verde	PM	PC
Tinta de Acabamento	Cinzento Fosco	PAFM	-
	Branco	PABM	PABC

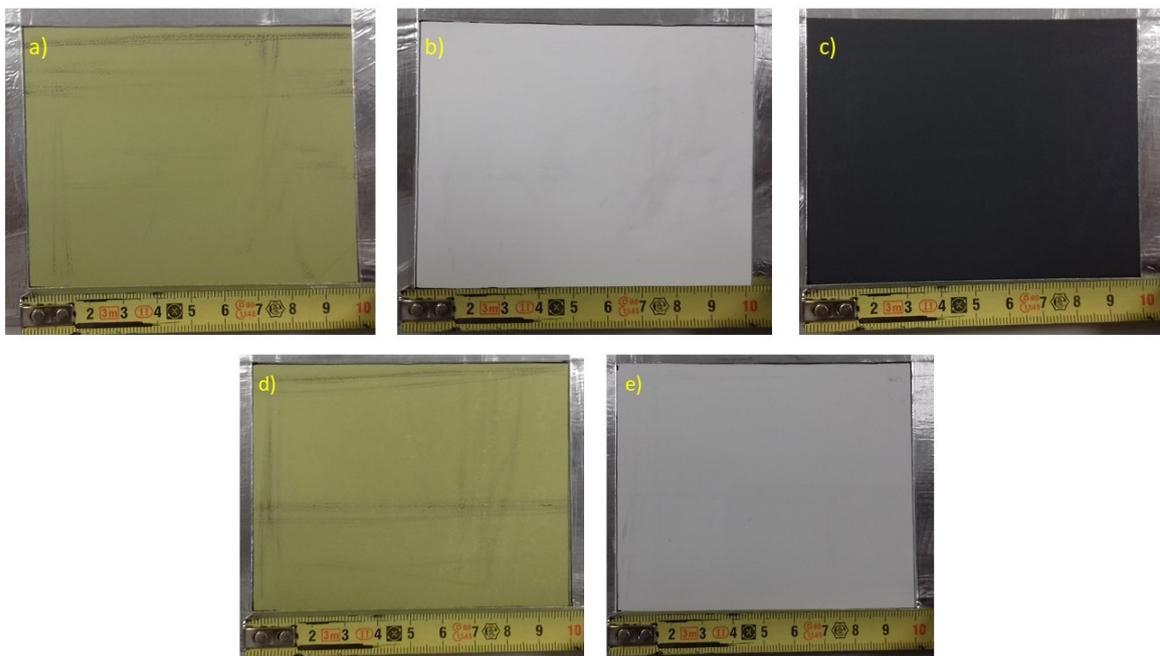


Figura 3.1: Provetes para aeronave militar e civil: a) PM; b) PABM; c) PAFM; d) PC e e) PABC.

### 3.2 Processamento das Amostras

Na remoção da tinta foi utilizado um laser de estado sólido *Nd:YAG* pulsado, com  $\lambda=1064\text{ nm}$ . O sistema utilizado é constituído pelo laser pulsado (Figura 3.2 a), uma cabeça galvanométrica (Figura 3.2 b), uma mesa móvel (Figura 3.2 c) que permite movimentar o provete numa dada direção e velocidade, um elevador (Figura 3.2 d) que permite posicionar o provete (Figura 3.2 e) a uma determinada distância da cabeça galvanométrica. Existe ainda um sistema de arrefecimento do laser, que é feito através de um fluxo de água num circuito fechado. A cabeça galvanométrica é colocada à saída do feixe do laser, sendo esta composta por um conjunto de espelhos que direcionam o feixe para a zona de varrimento desejada.

Para o tratamento com o feixe laser estudou-se o efeito de diversos parâmetros (Tabela 3.2), os quais podem ser alterados de forma independente, nomeadamente:

- **I**: Intensidade da corrente que é utilizada como alimentação da fonte de excitação do laser;
- **f**: Frequência do feixe que é uma grandeza que indica o número de pulsos num determinado intervalo de tempo;
- **v**: Velocidade de movimento do provete;
- **l**: Largura de varrimento do feixe.



Figura 3.2: Fotografia do sistema utilizado: a) laser; b) cabeça galvanométrica; c) mesa móvel; d) provete.

Tabela 3.2: Parâmetros do laser *Nd:YAG* utilizados.

$\lambda$ (nm)	1064
d (cm)	10,5
$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	100
I (A)	16; 20; 25
f (kHz)	4; 6; 15; 20
v (mm/s)	0,1; 1; 3; 6; 9
l (cm)	1; 3; 6; 9

No início do processo de limpeza, começou por se definir a forma de varrimento do feixe sobre a superfície, tendo-se optado por uma linha de varrimento com uma largura de  $10^{-4}\text{ cm}$  e um comprimento ( $l$ ), por se adequar melhor à superfície da aeronave. Na Figura 3.3 encontra-se esquematizado o movimento do feixe laser utilizado na remoção do esquema de pintura de um provete.

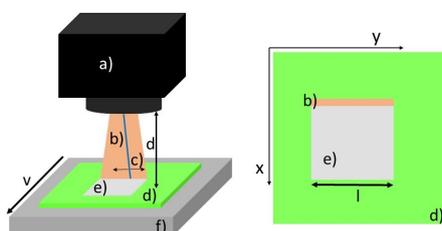


Figura 3.3: Esquema da forma de varrimento do laser no provete; a) cabeça galvanométrica; b) feixe laser; c) varrimento do feixe laser; d) provete; e) área limpa; f) mesa móvel.

Para remover o esquema de pintura dos provetes foi utilizada a seguinte metodologia: o feixe é emitido em modo pulsado com um diâmetro de  $100\ \mu\text{m}$  ( $\phi$ ), após a focagem no material, com uma determinada intensidade e frequência: a cabeça galvanométrica que faz o varrimento do feixe sobre o provete a uma determinada distância ( $d$ ), sendo este deslocado a uma velocidade relativamente ao feixe laser, de modo a remover o esquema de pintura. Este equipamento contém uma vantagem a entre intensidade emitida e a potência do próprio laser, sendo uma relação direta. A relação existente induz a relação entre a intensidade e a densidade de energia ser direta.

### 3.3 Técnicas de Caracterização

Seguidamente são apresentadas de uma forma sucinta as técnicas de caracterização das amostras, onde se pode aferir a viabilidade do processamento a laser na remoção do esquema de pintura. A primeira técnica a ser descrita pode ser encontrada na empresa OGMA, e as restantes na Universidade de Aveiro, nos departamentos de Física e no departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica.

#### 3.3.1 Medição da Espessura da Tinta

Para a medição da espessura nos vários provetes foi utilizado um equipamento do modelo *FMP100* e da marca *DUALSOPE* utilizado na medição de espessuras em diversos materiais. Este equipamento permite obter medidas em revestimentos não magnetizados em ferro e aço, revestimentos de isolamento em metais não ferrosos; revestimentos duplex (revestimentos galvanizados por pintura/imersão a quente) em aço (proteção anticorrosiva para serviços pesados) ou ainda em revestimentos de tinta e zinco, em que estes são medidos em simultâneo e os resultados são exibidos separadamente [71].

O equipamento calcula o valor médio e o erro associado, que é apresentado no mostrador (Figura 3.4 i.a). A aquisição de dados começa pela colocação da sonda na superfície (Figura 3.4 i.b) no mínimo em seis pontos diferentes, de modo a obter um valor médio. Outros aspetos a ter em conta é a espessura total, a área, a forma e as condições da superfície, pois para cada situação existe uma sonda adequada [71].

#### 3.3.2 Perfilometria Ótica

A perfilometria ótica é uma técnica rápida e não destrutiva que permite, sem contacto com a amostra, obter informações acerca da sua superfície [72]. Esta técnica realiza análises topográficas com resoluções sub-nanométricas, de superfícies a 2D e 3D [73]. Este método reúne três tecnologias de alto desempenho que se encontram na cabeça do sensor: a microscopia confocal empregue em superfícies com elevada inclinação; a interferometria que produz uma maior resolução vertical; e a variação do foco (formato de medida, em poucos segundos de superfícies rugosas)(Figura 3.4 ii) [73].

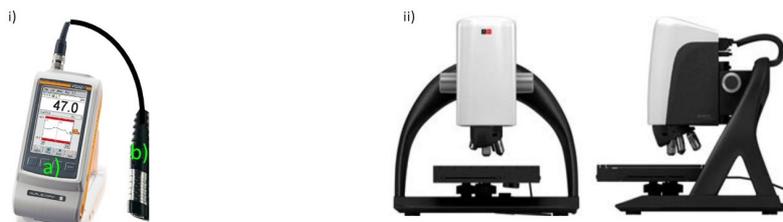


Figura 3.4: i) Medidor da espessura de tinta (*FMP100 DUALSOPE*): a) mostrador do equipamento, b) sonda; [71] ii) Equipamento de caracterização de perfilometria ótica 3D, *S-neox Sensofar*. [73]

Na Figura 3.4 ii) encontra-se esquematizado o equipamento utilizado, o perfilómetro ótico *S-neox Non-Contact 3D Optical Profiler* da *Sensofar*, o *software* de análise de imagens, *SensoSCAN* [73].

A luz incidente é dividida em dois feixes, um para a amostra e o outro para um espelho de referência. A interferência entre os dois feixes resulta na informação da topografia da superfície da amostra. Através desta técnica consegue-se, para além das imagens em 3D, identificar vários parâmetros importantes para fazer a análise topográfica da amostra e quantificar a sua rugosidade média, nomeadamente:

- **Sa**, que corresponde à altura média aritmética, ou seja, a altura de cada ponto da imagem comparada com a altura média;
- **Sq**, que corresponde à rugosidade média quadrática.

Quanto maiores forem estes valores mais rugosa é a amostra. Através da observação das imagens obtidas é possível aferir um valor de rugosidade média das amostras ( $S_a$ ), após o tratamento do laser. Os valores de rugosidade das amostras foram obtidos com a focagem do perfilómetro

ótico no ponto mais baixo da amostra, isto é, na superfície da liga de alumínio. A altura das imagens captadas a 3D representa a espessura de material ainda existente sobre a chapa excluindo a sua espessura, assim como as alterações causadas pelo laser. A rugosidade das amostras é uma característica importante a ter em conta após o processo de limpeza, para que se possa aferir a qualidade do método, comparando-o com a liga de alumínio utilizada como amostra de referência.

### 3.3.3 Microscopia Ótica

O microscópio ótico é um instrumento que faz uso da luz visível e de uma série de lentes, com ou sem filtros, para ampliar e visualizar estruturas invisíveis (ou difíceis de serem visualizadas) a olho nu. É constituído por uma parte ótica, para ampliar as imagens e uma parte mecânica para suportar o sistema ótico e realizar a focagem [74]. O microscópio ótico utilizado foi o *Olympus SZH*, que usa um conjunto de lentes para ampliar as imagens das amostras, de modo a observar a existência, ou não, de vestígios de tinta empregues nos provetes. A partir do aumento/diminuição da frequência, ou aumento/diminuição da corrente, nas diversas velocidades de varrimento dos provetes, foi empregue esta técnica para uma visualização rápida e simples, sem que seja necessário recorrer a outros métodos para o poder comparar.

### 3.3.4 Molhabilidade

A molhabilidade é a capacidade de um líquido se manter em contacto com uma superfície sólida, resultando de interações intermoleculares quando os dois são colocados juntos. Desta forma, pode-se determinar a aderência do líquido na superfície metálica, antes e depois da interação do laser, controlando assim as possíveis alterações do material [75, 76]. O fenómeno da corrosão é um problema inerente aos metais, no entanto se apresentarem propriedades hidrofóbicas a sua resistência à corrosão aumenta, mesmo depois da exposição a condições atmosféricas e ambientais durante vários meses [77].

Na interação da gota com a superfície sólida podem-se identificar três tensões superficiais, representadas como vetores, nas fronteiras líquido-gás ( $\gamma_L$ ), sólido-gás ( $\gamma_S$ ) e líquido-sólido ( $\gamma_{LS}$ ), conforme apresentado na Figura 3.5 a).

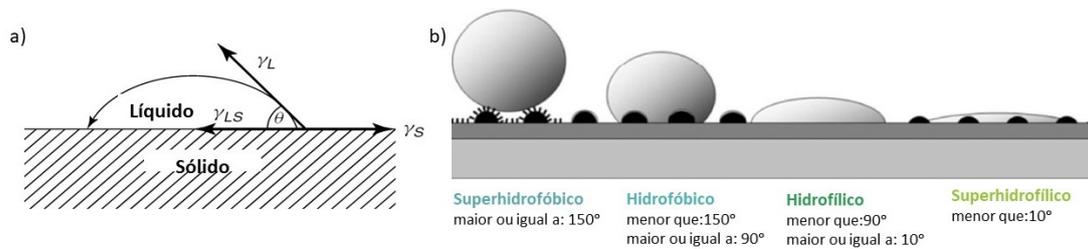


Figura 3.5: a) Esquema representativo das tensões superficiais da gota sobre uma superfície sólida, sendo ( $\gamma_L$ ), ( $\gamma_S$ ) e ( $\gamma_{LS}$ ) as tensões superficiais líquido-gás, sólido-gás e líquido-líquido, respetivamente, adaptado de [78]; b) Classificações das superfícies consoante o ângulo de contacto [79].

No equilíbrio, as tensões superficiais podem ser quantificadas a partir da equação de *Young* [78]:

$$\gamma_S = \gamma_{LS} + \gamma_L \cdot \cos(\theta) \quad (3.1)$$

O resultado entre estas três tensões determina se a gota se irá espalhar, ficando como um filme fino com uma elevada área de contacto, ou se permanece com forma esférica, com uma menor área de contacto (Figura 3.5 b) [79]. O  $\theta$  define o ângulo de contacto entre a superfície sólida e a gota, quando estas entram em equilíbrio, definindo assim a molhabilidade da superfície [78]. A determinação do ângulo de contacto foi efetuado para a água e para o glicerol. A diferença de valores do ângulo de contacto advém das tensões dos líquidos em relação à superfície, ou seja, quanto menor forem as tensões mais a gota se espalha e as próprias tensões existentes dentro do líquido diminuem [75, 76]. No caso da água, são menores em relação ao glicerol, dado que este contém tensões maiores tornando-o num líquido mais espesso [75, 76]. Por outro lado, se a

água apresentar um ângulo de contacto superior ao glicerol significa que há oxidação da superfície. Enquanto que as tensões internas do glicerol representa as tensões internas da tinta [75, 76, 78].

Na Figura 3.6 pode-se visualizar a sequência da aplicação deste método: com o auxílio de uma pipeta coloca-se uma gota na amostra; quando esta entra em contacto com a superfície, tira-se uma fotografia, com uma câmara fotográfica exatamente perpendicular à amostra. O valor exato do ângulo de contacto foi determinado com recurso a um programa de análise de imagem, *imageJ* [80] através do *pulgin contact angle* [81]. Esta técnica foi utilizada antes e depois da remoção do esquema de pintura nas amostras, de modo a verificar se o substrato foi danificado e aferir o nível de molhabilidade da superfície.

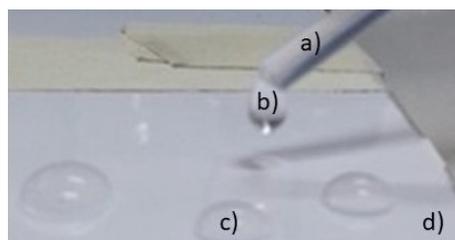


Figura 3.6: Esquema da utilização do método de molhabilidade: a) pipeta; b) gota; c) gota a ser analisada; d) amostra.

### 3.3.5 Espectroscopia de *Raman*

A espectroscopia de *Raman* é uma técnica de alta resolução que proporciona informação química e estrutural do material. É uma técnica que utiliza uma fonte de laser que emite um conjunto de fótons monocromáticos por emissão estimulada, com uma determinada energia ( $h\nu_0$ ). Ao interagir com a superfície podem ocorrer 3 tipos de dispersão: *Rayleigh* (efeito elástico), *Stokes* e *Anti-Stokes* (efeito inelástico, isto é, com uma frequência diferente da incidente) [82]. Na dispersão de *Rayleigh* o material é excitado para um estado virtual e depois decai para o estado fundamental, sem que haja alteração da energia no fóton, tal não acontece com os outros tipos de dispersão [82]. Na dispersão de *Stokes* o fóton decai para um nível vibracional excitado de maior energia, emitindo uma energia de  $h\nu_0 - h\nu$ , enquanto que na dispersão *Anti-Stokes* o fóton decai para um estado de menor energia, podendo este não ser o estado fundamental, nessa emissão o fóton é emitido com energia de  $h\nu_0 + h\nu$  (Figura 3.7 à direita). Devido a este motivo esta dispersão não é muito provável de acontecer [82, 83].

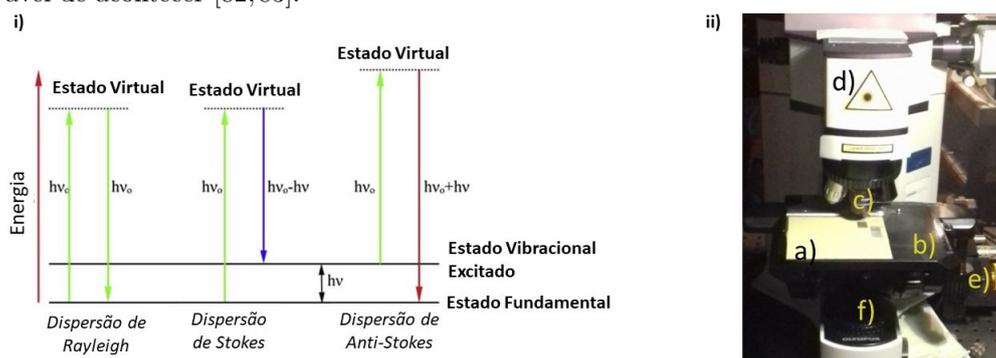


Figura 3.7: Diagrama dos estados de energia em Espectroscopia de Raman, adaptado de [82]; e Fotografia do equipamento utilizado na espectroscopia de Raman; a) amostra; b) porta amostras; c) lente; d) microscópio e laser; e) comandos; f) espelho.

A utilização desta técnica, antes e depois do tratamento a laser, permitiu realizar uma análise da superfície dos provetes e identificar a existência dos vários tipos de bandas de absorção da tinta e das suas alterações. Na Figura 3.7 direita) apresentamos uma fotografia do equipamento utilizado para as medições, correspondente ao espectrómetro da marca *Horiba* e do modelo *Jobin-Yvon HR800*. Os espectros adquiridos foram obtidos à temperatura ambiente, com um tempo de aquisição de 0,5 s, numa gama de aquisição de 100-2500 nm utilizando um laser de 441,6 nm como fonte de excitação.

### 3.3.6 Refletância

A refletância da superfície de um determinado material, define a sua eficácia em refletir a radiação eletromagnética incidente [84]. De acordo com as características e propriedades da superfície, tais como o seu estado físico e químico, a sua rugosidade e até as próprias circunstâncias atmosféricas, alteram a refletividade, podendo também variar de acordo com o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente [84].

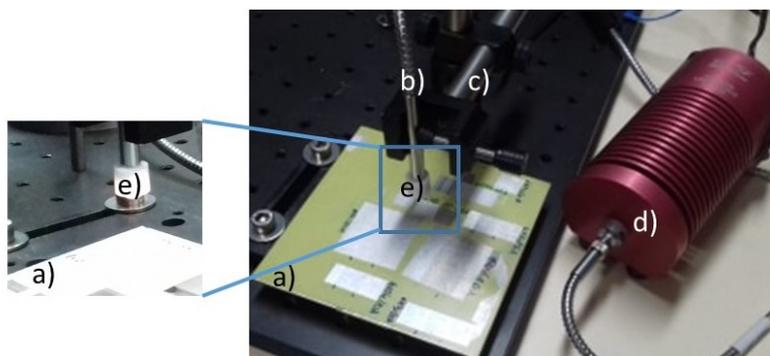


Figura 3.8: Sistema refletância: a) amostra; b) fibra ótica; c) suporte da fibra; d) lâmpada; e) peça extra branca.

Ao longo deste trabalho, de modo a poder medir a refletância dos provetes à mesma distância, foi utilizada uma fibra ótica fixa a um suporte, como mostra a Figura 3.8. A fibra utilizada da marca *Avantes* com o modelo *FCR-19UV200-2-ME-S1* [80], permite analisar a refletância e minimizar o erro, assim como a contabilização da luz ambiente foi reduzida através da colocação de uma peça extra sobre a fibra (Figura 3.8 e). De modo a conseguir otimizar a área da amostra a analisar, esta peça ajudou a reduzir a área de foco, assim como os efeitos provocados pela rugosidade, a reflexão difusa.

O espectro de refletância ou a curva de refletância espectral, no presente trabalho, será apresentada percentualmente em função do comprimento de onda, dos 350 aos 900 nm, de modo a obter o espectro com as três gamas: Ultravioleta (290 - 380 nm); Visível (380 - 780 nm); Infravermelho (780 - 2500 nm). O espectro visível determina a cor dos objetos; o UV causa a deterioração dos materiais orgânicos; por fim o IR é invisível ao olho humano e é responsável pela sensação térmica dos materiais [26]. Esta técnica destinou-se a verificar o que poderá influenciar a remoção do esquema de pintura, assim como as próprias alterações das propriedades das tintas. Nas medidas foram utilizadas como referência, a própria liga de alumínio limpa, isto é, sem a presença de óxidos que alteraram o valor da refletância. Pelo que os 100% corresponde a uma amostra sem tinta (totalmente limpa). A utilização desta técnica permitiu comparar a refletância das amostras antes e após a passagem do laser, e assim, poder determinar se ainda existe primário/tinta no substrato, ou se o próprio substrato sofreu alguma modificação, recorrendo às suas propriedades óticas.

### 3.3.7 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM)

O SEM permite realizar uma análise superficial da amostra, fazendo varrer um feixe de eletrões acelerados por uma diferença de potencial elétrico na superfície [85]. Os eletrões dispersos contêm informações acerca da topografia e composição química (EDS). A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar e caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio-X que se baseia na investigação de uma amostra, através de interações entre partículas, ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria, em resposta à incidência de partículas carregadas. As suas capacidades de caracterização são devidas, em grande parte, ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atómica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento [16].

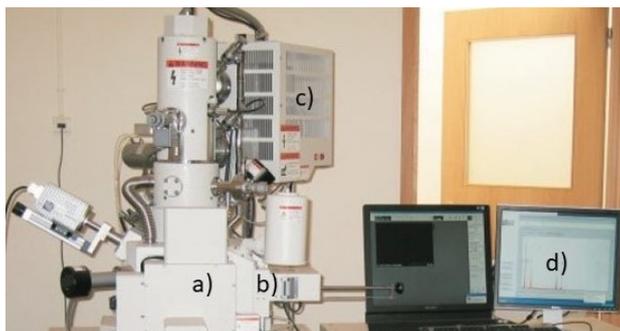


Figura 3.9: Equipamento de análise do SEM/EDS, adaptado de [82] em que: a) SEM/EDS; b) câmara para as amostras; c) fonte de alta tensão; d) computador com o *software*.

Para a realização desta análise foi necessário ter vários componentes, tais como, a fonte de excitação do feixe de elétrons ou de raios-X, um detetor de raios-X, um processador de pulso e um analisador. A excitação dos elétrons é usada em SEM ou em STEM, o detetor converte a energia dos raios-X num sinal de voltagem e esta informação é enviada para um processador de pulso que mede os sinais e passa para o analisador de dados [16].

Esta técnica foi empregue para confirmar os elementos químicos das tintas. Os provetes foram analisados num microscópio SEM do modelo *SU-70* da marca *Hitachi* com um sistema EDS do modelo *Quantax 400* da marca *Bruker* [86,87].

## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para cada tipo de provete bem com as diversas fases necessárias para atingir o objetivo deste trabalho. Em primeiro lugar começou-se por identificar a composição das tintas: primário e de acabamento. Numa segunda fase, testaram-se diversos parâmetros do tratamento a laser. No final, avaliou-se uma situação real referente à aeronave C-130H, calculando o tempo que demorará a remover o esquema de pintura através desta tecnologia comparativamente à utilizada atualmente.

### 4.1 Constituição das Tintas

Cada tinta é constituída por diversos componentes que definem a sua aplicação. Neste caso, as tintas para as aeronaves têm que corresponder às características principais de cada uma tendo em consideração as condições a que estão sujeitas em serviço. De modo a identificar os elementos constituintes das tintas de cada provete, recorreu-se à técnica de EDS acoplada ao SEM. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Componentes e espessuras das tintas utilizadas no presente trabalho.

Componentes	Militar			Civil		
	Primário (Verde) PM	Tinta	Tinta	Primário (Verde) PC	Tinta	
		Acabamento	Acabamento		Acabamento	
		(Cinzento) PAFM	(Branco) PABM		(Branco) PABC	
Bário (Ba)		✓				
Cálcio (Ca)			✓	✓		
Carbono (C)	✓	✓	✓	✓		
Cloro (Cl)	✓	✓		✓		
Crómio (Cr)	✓			✓		
Estrôncio (Sr)				✓		
Enxofre (S)	✓	✓				
Ferro (Fe)	✓	✓		✓		
Magnésio (Mg)	✓	✓		✓		
Potássio (K)	✓	✓		✓		
Silício (Si)	✓	✓	✓	✓		
Sódio (Na)	✓			✓		
Titânio (Ti)	✓	✓	✓	✓		
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Primário	21,6	15	17	16,5	22
	Tinta de Acabamento	-	62,4	44,6	-	36,7
	<b>Total</b>	<b>21,6</b>	<b>77,4</b>	<b>61,6</b>	<b>16,5</b>	<b>58,7</b>

A Tabela 4.1 permite confirmar que as tintas são constituídas maioritariamente por elementos formadores de compostos orgânicos: carbono, cloro, enxofre e oxigénio, como era de esperar [25]. Por outro lado, as tintas são também constituídas por silício e titânio, responsáveis pela sua pigmentação [25]. Como se pode observar na Tabela 4.1, as aeronaves militares contêm dois elementos diferentes em relação às civis, o bário e o enxofre. O bário associado ao enxofre e ao oxigénio (sulfato de bário) é usado como pigmento branco nas pinturas para que nas missões de combate as aeronaves não sejam reconhecidas pelas forças inimigas [88]. O sulfato de bário é conhecido como uma das medidas do RAM (*Radar Absorbent Material*) que permite a absorção de ondas eletromagnéticas e impede a reflexão. Deste modo, as aeronaves são detetadas com um RCS (*Radar Cross Section*) muito baixo, sendo confundidas com pequenos animais voadores, como por exemplo águias [17]. O elemento enxofre, que também está presente no vapor de água das nuvens, tem a capacidade dissolver várias substâncias e gases presentes na atmosfera.

Por outro lado, as aeronaves civis contêm mais quatro elementos em relação às aeronaves militares: cálcio, crómio, estrôncio e sódio. O cálcio é considerado um pigmento natural usado na composição das tintas, melhorando a opacidade, o tom branco e permite controlar a viscosidade [89]. Este elemento apresenta ainda como vantagem a facilidade de dispersão e baixa absorção de óleos [89]. O estrôncio é um elemento alcalino-terroso, usado como anticorrosivo na pintura aeronáutica [90]. O sódio é um solvente na constituição da tinta, e é usado para absorver o oxigénio da tinta, não alterando a cor da mesma [91]. O crómio confere um acabamento cromado excelente, mas o seu brilho depende do tempo de secagem e da dureza do substrato. Um tempo de secagem mais longo permite um maior endurecimento e a evaporação de todos os solventes. A colocação de uma camada de verniz é opcional, mas neste caso devido às condições extremas a que estão sujeitas as aeronaves civis [92], estas levam camadas extras no esquema de pintura, como foi mencionado no Capítulo 2.2. As aeronaves civis voam a uma altitude ligeiramente superior relativamente às aeronaves militares. Por isso, é necessário que a tinta apresente uma viscosidade superior e que adira melhor à superfície de modo a suportar as variações de temperatura e pressão provocados pelos gases atmosféricos [17, 29].

Na Tabela 4.1 é ainda apresentada a espessura do primário, da camada de tinta de acabamento e a espessura total de cada provete. As diferenças dos valores de espessura do primário (PM: 15 a 21  $\mu\text{m}$ ; PC: 16,5 a 22  $\mu\text{m}$ ) são originadas pelas características de cada operador, variando entre eles, por se tratar de um processo manual que utiliza pistolas para a pintura. Contudo, estes valores de espessura enquadram-se nas normas padronizadas nos manuais (militar e civil entre 15 a 23  $\mu\text{m}$ ) [17, 29]. O mesmo sucede com as tintas de acabamento que apresentam valores entre 36,7 e 62,4  $\mu\text{m}$ . De acordo com os manuais aeronáuticos a tinta de acabamento deve ter entre 25 a 50  $\mu\text{m}$  de espessura [17, 28, 29].

## 4.2 Aeronaves Militares

### 4.2.1 Proвете com Primário Militar (PM)

#### A) Estudo da Passagem do Laser nos Provetes Acabados de Pintar

O objetivo para este tipo de aeronave é a remoção total do esquema de pintura através do processamento a laser. Numa primeira fase, realizaram-se testes no provete de modo a identificar os parâmetros do laser que removem o primário. Os parâmetros selecionados foram: frequência de 6 kHz, intensidade de corrente de 16, 20 e 25 A, e velocidades de varrimento de 3 a 0,1mm/s.

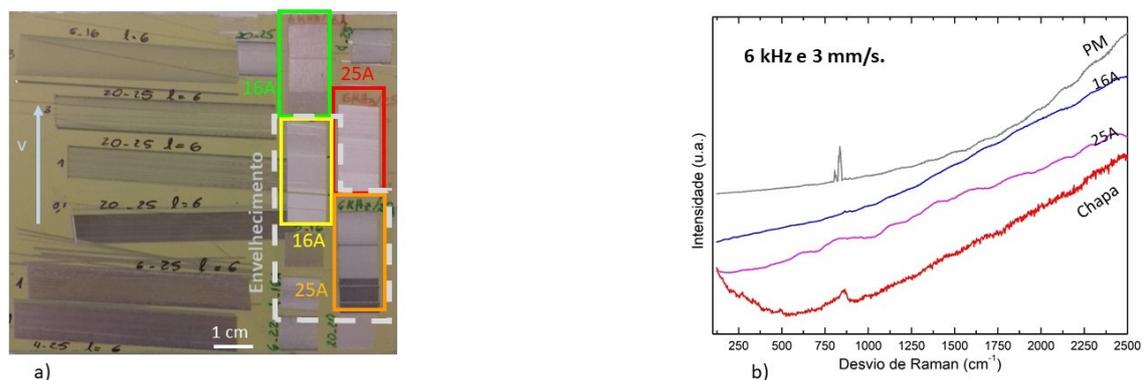


Figura 4.1: a) Fotografia do provete primário (PM) após os diversos testes, destacando-se as amostras processadas com 6 kHz e diferentes velocidades de varrimento: 16 A nos retângulos verde e amarelo (amarelo após o envelhecimento) e 25 A nos retângulos vermelho e laranja (laranja após o envelhecimento); b) Espetros de Raman para as amostras com 6 kHz, 3 mm/s, 16 A e 25 A e espectros de referência do primário e da chapa.

Na Figura 4.1 a) apresenta-se uma fotografia do provete (PM) para os diferentes parâmetros testados, destacando-se as amostras processadas com 6 kHz e diferentes velocidades de varrimento, no retângulo verde com 16 A e no retângulo vermelho com 25 A. A olho nu é possível observar o

brilho da liga de alumínio depois do tratamento a laser para 25 A e diferentes velocidades. As zonas tratadas com 6 kHz, 16 A e diferentes velocidades não se observa brilho, o que significa que ocorreu oxidação da chapa ou que não se removeu o primário. Dado que se trata de um primário verde, considerada uma “cor fria”, apresenta uma elevada refletividade, logo uma alta emissividade [26]. A emissividade do material, varia de acordo com a base utilizada, neste caso foi uma liga de alumínio [93]. Estas características fazem com que a tinta aqueça menos devido à radiação incidente e conseqüentemente a temperatura da chapa diminua [26]. Como se constatou no Secção 4.1, o primário das aeronaves militares é constituído por elementos metálicos, o que promove a absorção de mais energia [94], necessitando por isso de um feixe laser com uma intensidade de corrente mais elevada [13, 59].

Na Figura 4.1 b) observam-se os espetros de *Raman* para a amostra processada com 6 kHz, 3 mm/s, 16 A e 25 A. São ainda apresentados os espetros do primário e da liga de alumínio, sem a passagem do laser, com o objetivo de os usar como referência. O espetro do primário apresenta dois picos aos 862,98 e aos 892,287  $cm^{-1}$  que podem eventualmente ser atribuídos aos modos de vibração de um cromato de um alcalino-terroso, uma vez que se confirmou a sua existência pela análise de SEM/EDS. No espetro da chapa observa-se ainda uma banda aos 858,868  $cm^{-1}$  devido à oxidado de crómio. [95] O crómio é utilizado na metalurgia para aumentar a resistência à corrosão e dar um acabamento brilhante. De acordo com *Lin Xia e McCreery*, esta banda aparece devido ao envelhecimento do tratamento CCC, pois a sua exposição ao ar causa alterações na superfície. [95, 96]

Para as condições estudadas verificou-se que para a menor corrente (16 A) o primário é praticamente todo removido. Com o objetivo de averiguar se o feixe do laser provocou alterações na superfície da chapa recorreu-se à técnica de perfilometria ótica.

Tabela 4.2: Rugosidade padrão, chapa e da amostra processada com 6 kHz, 3 mm/s e 16 A e 25 A.

	Chapa	Amostra (6 kHz e 3 mm/s)	
		I=16 A	I=25 A
Sa ( $\mu m$ )	0,39 [97] - 0,45	0,27	0,55

Na Tabela 4.2 apresentam-se os valores da rugosidade média obtidos através da perfilometria ótica da chapa e das amostras processadas com 6 kHz, 3 mm/s e 16 A e 25 A. Nesta tabela é ainda apresentado um valor de referência da liga de alumínio. [97] O valor de 0,45  $\mu m$  para a rugosidade da chapa pode ser atribuído a impurezas (óxidos e contaminantes) provenientes da extrusão/laminação do processo de fabrico. O valor de Sa, bem como o valor da rugosidade média quadrática Sq=0,67  $\mu m$ , estão ambos no intervalo de rugosidade esperado [14, 98]. Por outro lado, podemos verificar, que para a amostra processada com 6 kHz, 16 A e 3 mm/s o valor da rugosidade é metade do valor de referência [14, 99].

O aumento da intensidade de corrente (25 A), provoca-se a evaporação do primário, pelo que o valor da rugosidade se aproxima do valor da chapa, razão pela qual apresenta um brilho referente à liga de alumínio (retângulo a vermelho na Figura 4.1 a). Apesar de ter valores de rugosidade aceitáveis ainda contém vestígios de primário, como será comprovado mais à frente pela técnica de perfilometria ótica [14].

A Figura 4.2 a) apresenta os resultados do ângulo de contacto para o provete (PM), para as amostras processadas com 6 kHz, 16 A e 25 A e para diferentes velocidades de varrimento. No provete (PM) o ângulo de contacto é bastante superior para o glicerol (120°) quando comparado com a água (74,6°), como seria de esperar tendo em consideração as propriedades físico-químicas de ambos os líquidos. De um modo geral, o tratamento a laser provoca uma diminuição ligeira do ângulo de contacto para a água e um aumento no glicerol. Com a diminuição da velocidade de varrimento o ângulo de contacto tem tendência a diminuir, isto porque a superfície apresenta uma rugosidade menor, devido ao facto da interação do laser ser mais intensa, afetando por isso a camada laminada da liga de alumínio, o que justifica a inexistência do respetivo brilho (Figura 4.1 a) [14]. Para as amostras com 3 mm/s e diminuindo a intensidade de corrente, o ângulo de contacto na água aumenta quase 40°, alterando a superfície para hidrofóbica, não molhável. Esta diferença advém do facto das tensões adesivas aumentarem fazendo com que a gota seja mais esférica (maior ângulo) [75, 76]. O aumento do ângulo de contacto não é o pretendido, pois aumenta os custos

devido ao aumento da quantidade necessária do primário, para uniformizar a chapa [100]. Para 25 A as tensões de adesão entre gota da água e a superfície da amostra são menores o que provoca o seu espalhamento, aumentando por isso a adesão de um novo esquema de pintura [75, 76, 101]. Esta afirmação é comprovada com o valor do ângulo de contacto do glicerol que se encontra  $20^\circ$  superior ao primário.

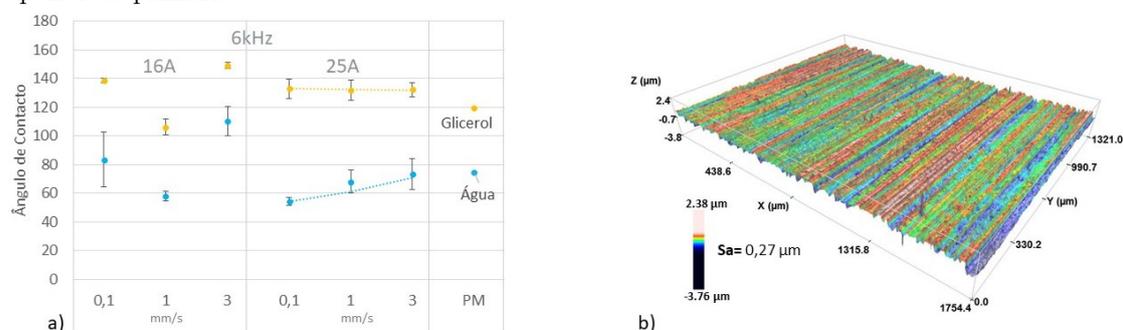


Figura 4.2: a) Ângulo de contacto para o provete PM com uma 6 kHz; b) Imagem a 3D obtida através do perfilmetro ótico da amostra processada com 6 kHz, 16 A e 3 mm/s.

Na Figura 4.3 a) apresentam-se os espectros de *Raman* para as amostras de primário tratadas com 6 kHz e 25 A, para diferentes velocidades de varrimento. Para a menor velocidade (0,1 mm/s) parece haver uma tendência para se observar a banda de oxidação referente à chapa [13, 59]. Este efeito ocorre devido ao aumento do tempo da incidência do feixe na mesma zona, que provoca um maior aquecimento do primário evaporando-o, o que conduz a um aumento da temperatura da chapa, promovendo a sua oxidação [44, 55, 59, 99].

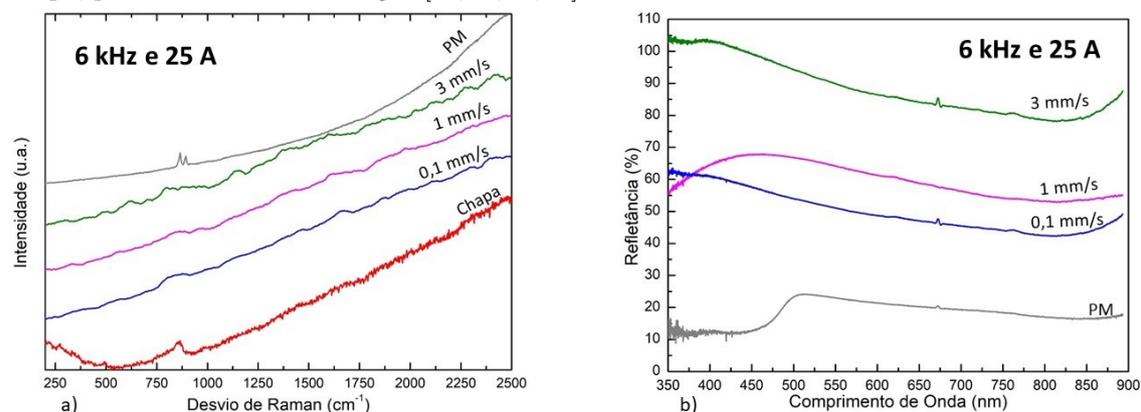


Figura 4.3: a) Espectro de *Raman* para as amostras processadas com: 6 kHz e 25 A, para diferentes velocidades de varrimento; b) Gráfico da refletância para 6 kHz, 25 A e diferentes velocidades de varrimento.

O estudo da refletância destas amostras, apresentado na Figura 4.3 b), põe em evidência que o tratamento com 6 kHz, 25 A e 3 mm/s a refletividade é de  $\sim 90\%$  na região do visível. Um valor de refletância elevado significa que a amostra apresenta uma superfície limpa, o que evidencia a remoção total do primário. Com a diminuição da velocidade de varrimento a refletividade diminui para cerca de metade, porque a liga de alumínio vai oxidando, como foi verificado pela espectroscopia de *Raman* [102].

Analisando conjuntamente todos os resultados da amostra tratada a 6 kHz, 25 A e 3 mm/s, constata-se com auxílio da perfilometria ótica a existência de vestígios de primário, sendo, no entanto, inferior à espessura inicial da camada do primário ( $21,6 \mu\text{m}$ ). Esta amostra apresenta o dobro da rugosidade relativamente ao valor da chapa ( $0,55 \mu\text{m}$ ), e um ângulo de contacto para a água de  $70^\circ$ . Com base nestes valores [97], é possível concluir que apresenta as características mais adequadas para receber o novo esquema de pintura, não obstante apresentar uma rugosidade elevada, o que tem como consequência aumentar o custo posterior da aplicação e do primário, para obter a superfície ideal para receber o novo esquema de pintura [100].

## B) Estudo da Passagem do Laser após o Envelhecimento da Pintura

O estudo realizado no âmbito desta tese obrigou à realização de novos ensaios nas condições anteriormente descritas, tendo-se verificado uma alteração do efeito do tratamento a laser. Esta alteração foi sobretudo visível no valor da refletância que diminuiu cerca de 80% (Figura 4.4 b). Este efeito deveu-se a uma modificação das tintas durante este período de tempo (testes iniciais e a otimização), devido à sua constituição. Ao longo do tempo conduz a uma acomodação dos compostos orgânicos, que originam uma redução da espessura da tinta. Esta compactação dos componentes provoca uma maior fixação da tinta à chapa e uma alteração das suas características de superfície [103]. Outro motivo a contribuir para o envelhecimento é o facto dos provetes terem na sua constituição titânio, o qual pode oxidar, formando o dióxido de titânio, o qual afeta a durabilidade das tintas [26, 103].

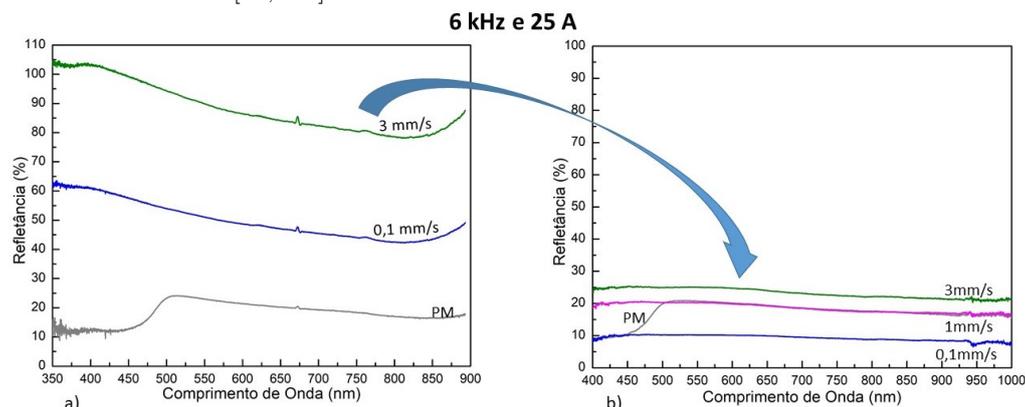


Figura 4.4: Gráfico da refletância para as condições de 6 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento: a) sem envelhecimento; b) envelhecimento.

Tendo em conta esta alteração do primário foi necessário reajustar os valores de corrente de 25 A para 16 A, para os mesmos valores de 6 kHz e 3 mm/s, tendo-se observado que a refletividade (Figura 4.5 a) não ultrapassava os 50% em comparação aos 90% para a amostra acabada de pintar [26].

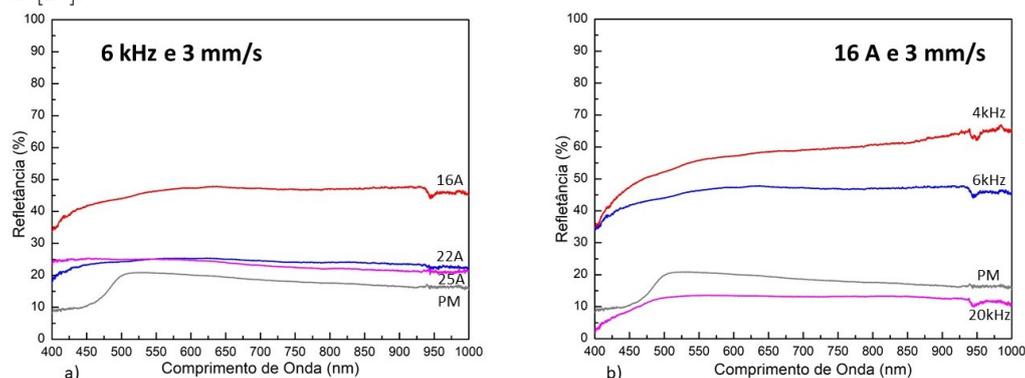


Figura 4.5: Gráfico da refletância para: a) 6 kHz, 3 mm/s e para diferentes correntes; b) 16 A, 3 mm/s e para diferentes frequências.

Com o envelhecimento do primário o valor da frequência não estava otimizado para este novo valor de intensidade de corrente, pelo que foi realizado um novo estudo. Na Figura 4.5 b) apresenta-se o efeito da frequência na refletância para as amostras processadas com 16 A e 3 mm/s. Os resultados obtidos mostram que uma frequência menor (4 kHz) confere uma superfície mais refletora. Este resultado é o efeito do envelhecimento do primário que parece absorver uma maior quantidade de radiação, necessitando, por isso de pulsos de energia menos frequentes [104]. Observa-se também que a refletividade aumentou 10% para a diminuição da frequência de 6 kHz para 4 kHz [62, 105]. O valor da refletividade não é superior (~ 70%), porque a emissividade diminuiu, dado que a liga de alumínio irá absorver a maioria da radiação, impossibilitando que haja um melhoramento das

condições de varrimento utilizadas pelo laser. As condições em que não se obtêm vestígios de primário são 4 kHz, 16 A e 3 mm/s.

Visualizando os espectros de *Raman* (Figura 4.6) para a amostra processada com 4 kHz e 3 mm/s e diminuindo a intensidade de corrente não são observados os modos de vibração do primário.

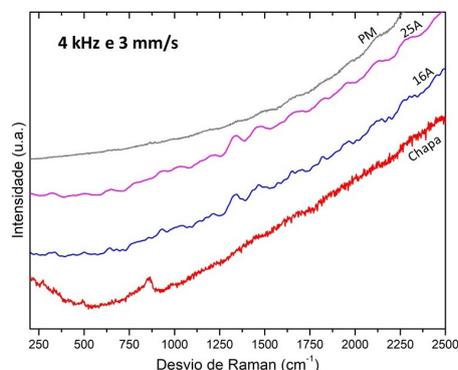


Figura 4.6: Espectro de *Raman* para 4 kHz, 3 mm/s e para diferentes correntes.

Da perfilometria ótica realizada à amostra processada com 4 kHz, 16 A e 3 mm/s constatou-se que ainda existe uma camada de primário com  $\sim 12,2 \mu\text{m}$  de espessura. Esta amostra apresenta uma rugosidade alta ( $0,73 \mu\text{m}$ ), o dobro do valor de referência, e apresenta um ângulo de contacto de  $54,6^\circ$  para a água, sendo considerada uma superfície molhável. Comparando o valor do ângulo de contacto da amostra com o valor de referência ( $72^\circ$ ) [97], fica evidente que é um valor consideravelmente baixo para receber o novo esquema de pintura.

Para as mesmas condições (4 kHz e 3 mm/s) mas aumentando a intensidade de corrente para 25 A, a chapa apresenta uma rugosidade elevada ( $1,36 \mu\text{m}$ ), cerca de quatro vezes superior ao valor de referência e um ângulo de contacto de  $63,6^\circ$  para a água, inferior  $10^\circ$  em relação ao valor de referência. Este resultado não é o pretendido devido à rugosidade elevada relativamente à liga de alumínio, além disso para a 4 kHz a amostra apresenta os modos de vibração correspondentes à oxidação da liga de alumínio.

Face a este resultado, aumentou-se a frequência para 6 kHz e apenas para uma corrente inferior (16 A) não apresenta a oxidação da liga de alumínio, visível também na Figura 4.1 a). Por outro lado, para uma corrente 25 A, nota-se a ausência de brilho relativamente à liga de alumínio (retângulo a laranja na Figura 4.1 a). A amostra processada com 6 kHz, 16 A e 3 mm/s apresenta um ângulo de contacto de  $73^\circ$  para a água, idêntico ao valor de referência, logo é perfeito para receber o novo esquema de pintura. Esta amostra apresenta também uma rugosidade de  $0,55 \mu\text{m}$  próximo do valor obtido para a chapa.

Em conclusão as condições 6 kHz, 16 A e 3 mm/s são consideradas as melhores, apresentando uma rugosidade inferior, mesmo que haja um ligeiro aumento dos custos da aplicação do primário. Este estudo serviu para determinar os parâmetros de processamento do laser e o efeito de cada um na remoção do primário e na superfície da chapa.

### 4.2.2 Provette com Primário e Tinta de Acabamento Cinzenta (PAFM)

O provete em estudo é constituído pelo mesmo primário estudado anteriormente mais a tinta de acabamento de cor cinzenta. Na literatura é descrito que a tinta ao ter um tom escuro e opaco, tem uma absorção da radiação no visível e no infravermelho [26]. Com esta característica, a eficiência da radiação do laser deverá ser superior. Contudo, como a camada de tinta é mais espessa será necessário explorar novas condições. De facto, numa primeira fase começou-se por verificar o comportamento das condições ótimas obtidas no primário (6 kHz, 25 A e 3 mm/s), não se tendo atingido o objetivo pretendido, ou seja, a remoção total do esquema de pintura. A utilização da frequência de 6 kHz provocou uma descoloração da tinta, pelo que foi necessário reduzir a frequência para 4 kHz, tendo-se atingido o objetivo pretendido.

A Figura 4.7 a) apresenta a fotografia do provete (PAFM) sujeita aos diferentes parâmetros de tratamento com o laser, destacando-se as zonas processadas com 4 kHz e diferentes velocidades, no retângulo verde com 20 A, no retângulo amarelo com 22,2 A e no retângulo a vermelho com 25 A. Nesta figura também está realçada no retângulo a laranja a zona processada com 20 kHz e 25 A para velocidades superiores [9 - 3] mm/s. A observação da figura permite verificar que o tratamento com 4 kHz, 20 A e 3 mm/s não remove a totalidade do esquema de pintura. Contudo, para velocidades menores (1 e 0,1 mm/s) a chapa já apresenta um brilho menor relativamente à velocidade superior (3 mm/s). Aumentado a corrente para 22,2 A a chapa fica completamente oxidada, não apresentando o brilho típico da liga de alumínio. Continuando a aumentar a corrente para 25 A a chapa apresenta um brilho, não se encontrando oxidada. O aumento da intensidade de corrente provoca um aumento da potência do feixe laser, a profundidade que o feixe atinge no esquema de pintura é inferior e as ondas de calor dissipam-se pela área a ser removida [13, 94]. Neste contexto, a emissividade do material na região do infravermelho é uma das propriedades que provoca a dissipação de calor [106]. Com o aumento da intensidade de corrente a superfície já não se encontra oxidada, isto porque para 25 A existe a remoção da oxidação da liga de alumínio [85]. Mantendo a corrente (25 A) e aumentando a 20 kHz e utilizando velocidades de varrimento no intervalo [9 - 3] mm/s, a tinta evaporava e voltava a depositar-se, razão pela qual estas condições não foram exploradas [59].

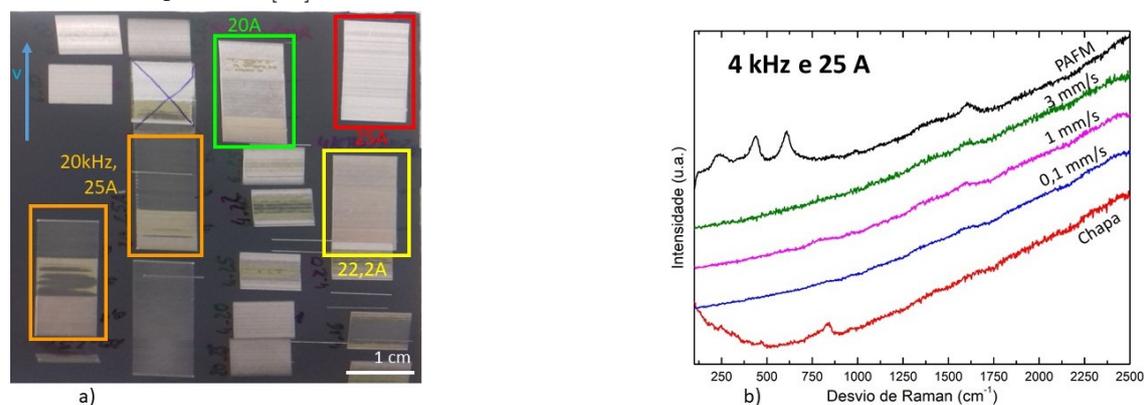


Figura 4.7: a) Fotografia do provete com tinta de acabamento cinzenta (PAFM) após os diversos testes, destacando-se as zonas processadas com 4 kHz e diferentes velocidades. O retângulo verde corresponde a 20 A, o amarelo a 22,2 A e o vermelho a 25 A. O retângulo a laranja corresponde à zona processada com 20 kHz e 25 A para velocidades superiores [9 - 3] mm/s; b) Espectro de *Raman* para a amostra com 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento.

Na Figura 4.7 b) observa-se o espectro de *Raman* referentes à chapa, onde está bem visível o pico relativo aos óxidos mistos de alumínio e crómio [107], e do PAFM onde são observados os modos de vibração da tinta de acabamento aos 128,28; 230,10; 434,77 e 607,56  $cm^{-1}$ , devido à presença de resina epóxi [108] e ao dióxido de titânio na forma de rutilo [95, 109, 110]. A banda aos 1593,89  $cm^{-1}$  é devida à grafitação de carbonos por ação do feixe laser [95]. Na Figura 4.7 b) também se visualizam os espectros das zonas processadas com 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento [3 - 0,1] mm/s. Estes resultados mostram que independentemente da velocidade, o esquema de pintura já foi removido e não se observaram os picos referentes à oxidação.

De forma a avaliar quais as condições ótimas para tratamento do provete, fixou-se a 4 kHz e a 3 mm/s e obteve-se o espectro de *Raman* para diferentes intensidades de corrente (Figura 4.8 a). Os resultados mostram que com a diminuição da corrente se começam a formar óxidos na superfície. A oxidação observada, deve-se à reação mais rápida dos componentes da tinta, os quais, com valores de correntes inferiores, originaram a ocorrência de ablação e a não evaporação total da tinta de acabamento [59]. Assim, para 25 A a chapa fica limpa, pois praticamente não se observam os modos de vibração do esquema de pintura, obtendo-se uma limpeza mais rápida.

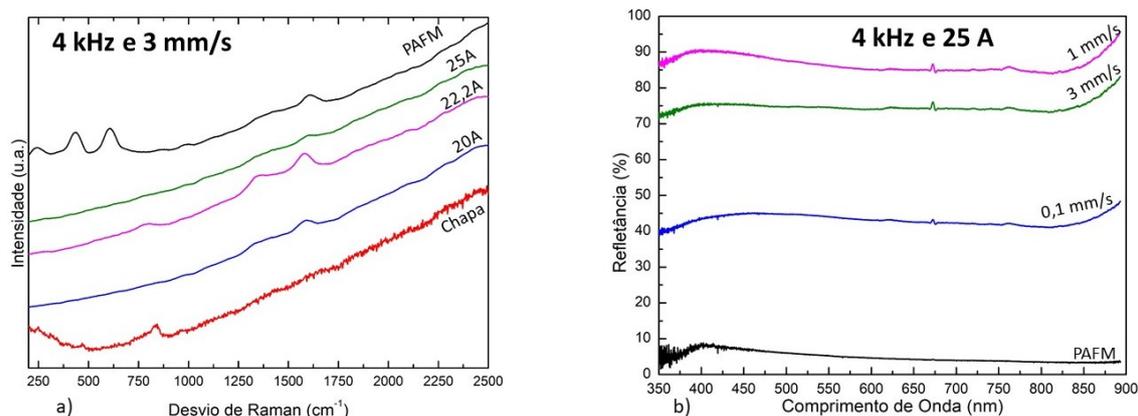


Figura 4.8: Provete PAFM com a amostra processada com 4 kHz: a) Espectro de *Raman* para uma velocidade de 3 mm/s e diferentes correntes; b) Gráfico da refletância para 25 A e diferentes velocidades de varrimento.

A refletividade para a amostra processada com 4 kHz e 25 A com diferentes valores de velocidade é apresentada na Figura 4.8 b). Para uma 0,1 mm/s o esquema de pintura foi removido e a superfície da amostra apresenta um elevado nível de rugosidade ( $1,26 \mu\text{m}$ ) provocando uma refletividade inferior (40%). Aumentando a velocidade para 1 e 3 mm/s observa-se um aumento da refletividade como consequência da remoção da camada de óxido. Nas condições 4 kHz, 25 A e 3 mm/s a rugosidade da superfície foi de  $0,56 \mu\text{m}$ , conclui-se que o laser removeu a totalidade do esquema de pintura chegando à superfície da chapa de alumínio [14, 102]. Esta amostra apresentou um ângulo de contacto de  $50^\circ$ , confirmando que se trata de uma superfície hidrofílica e portanto adequada para receber um novo esquema de pintura.

Com o envelhecimento da tinta, verificou-se que as condições 4 kHz, 25 A, 3 mm/s, que removiam o esquema de pintura, não conduziam aos mesmos resultados, em particular a refletividade reduziu para metade do valor original, o mesmo foi constatado no primário [26]. Assim, foi necessário encontrar novos parâmetros do laser de modo a remover todo o esquema de pintura. Face a estes resultados testaram-se as condições ótimas do primário envelhecido (6 kHz, 25 A, 3 mm/s), e o valor da refletividade aumentou para 30% (Figura 4.9 a) [26, 94].

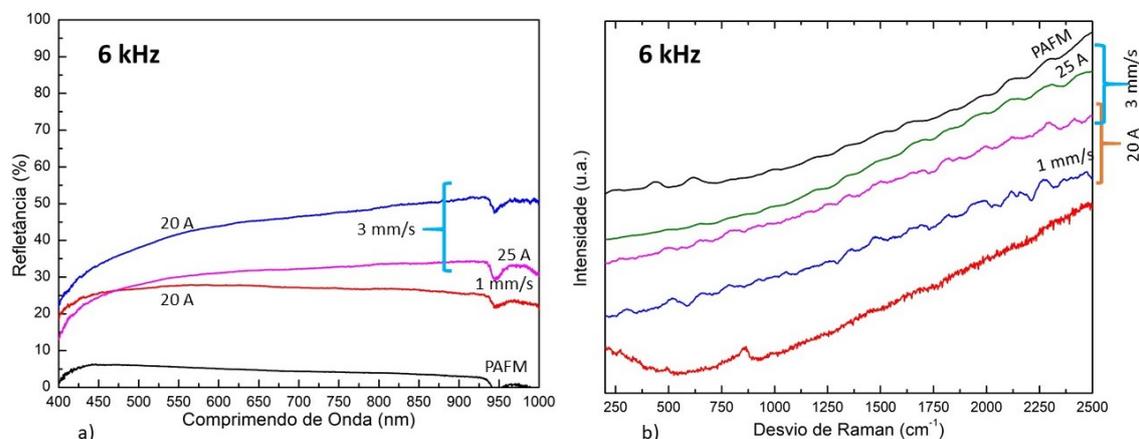


Figura 4.9: Provete PAFM com as amostras processadas com uma 6 kHz, diferentes correntes e velocidades de varrimento: a) Gráfico da refletância; b) Espectro de *Raman*.

Na mesma amostra foram testadas correntes inferiores tendo-se observado um aumento da refletividade como resultado da diminuição da rugosidade. [59] Assim, para uma corrente de 20 A conseguiu-se atingir o objetivo. Mantendo a corrente a 20 A e diminuindo a velocidade de 3 para 1 mm/s a refletividade também decresceu e, contudo a rugosidade é demasiado elevada ( $2,07 \mu\text{m}$ ) relativamente ao valor de referência. Através da Tabela 4.1 sabemos que a espessura do primário neste provete é de  $15 \mu\text{m}$ , e nestas condições pela imagem a 3D de perfilometria ótica a espessura apresentou um valor de  $14,4 \mu\text{m}$ , podendo corresponder ao primário. O ângulo de contacto desta amostra para água é de  $50^\circ$ , inferior ao valor de referência, sendo por isso considerada uma superfície hidrofílica, molhável.

Na Figura 4.9 b) observam-se os espetros de *Raman* para estas amostras processadas com 6 kHz para correntes de 25 e 20 A e velocidades de varrimento de 3 e 1 mm/s não se observam os modos de vibração correspondentes ao esquema de pintura nem da oxidação da chapa, comprovando que ocorreu a remoção total. A perfilometria ótica para a amostra processada com 6 kHz, 20 A e para 3 mm/s, revelou uma rugosidade elevada ( $1,57 \mu\text{m}$ ), demonstrando que eventualmente o primário não foi completamente removido. Nestas condições o objetivo da remoção total do esquema de pintura (primário mais tinta de acabamento) não foi atingido, pelo que foi necessário aumentar a corrente para 25 A. Nestas condições não se observaram os picos referentes ao esquema de pintura no espetro de *Raman* (Figura 4.9 b) e apresentava uma rugosidade de  $0,64 \mu\text{m}$  próxima do valor obtido para a chapa. O ângulo de contacto para a água foi  $73^\circ$ , o que significa que a superfície continuava hidrofílica e, portanto, adequada para receber o novo esquema de pintura, tal como confirmado com o valor do ângulo de contacto do glicerol de  $100^\circ$ , igual ao ângulo obtido para a tinta.

### 4.2.3 Provete com Primário e Tinta de Acabamento Branca (PABM)

Este provete, tal como o anterior, pertenciam ao mesmo tipo de aeronave, mas com uma tinta de acabamento diferente, branco brilhante. Este tipo de tinta por ser considerada uma “cor fria”, bem como o seu primário, têm uma característica que é a baixa absorção no infravermelho, que resulta numa refletividade de  $\sim 80\%$  [26]. Perante esta característica, optou-se em primeiro lugar por testar as condições ótimas obtidas no primário (6 kHz, 25 A e 3 mm/s). Na Figura 4.10 a) apresenta-se uma fotografia do provete (PABM) após os diferentes tratamentos do laser. Numa primeira análise observamos que no retângulo a amarelo da Figura 4.10 a) para 6 kHz, 20 A e diferentes velocidades não existe qualquer alteração ao esquema de pintura. No entanto, aumentando a corrente para 22 A a tinta de acabamento fundiu para velocidades superiores (retângulo a verde da Figura 4.10 a).

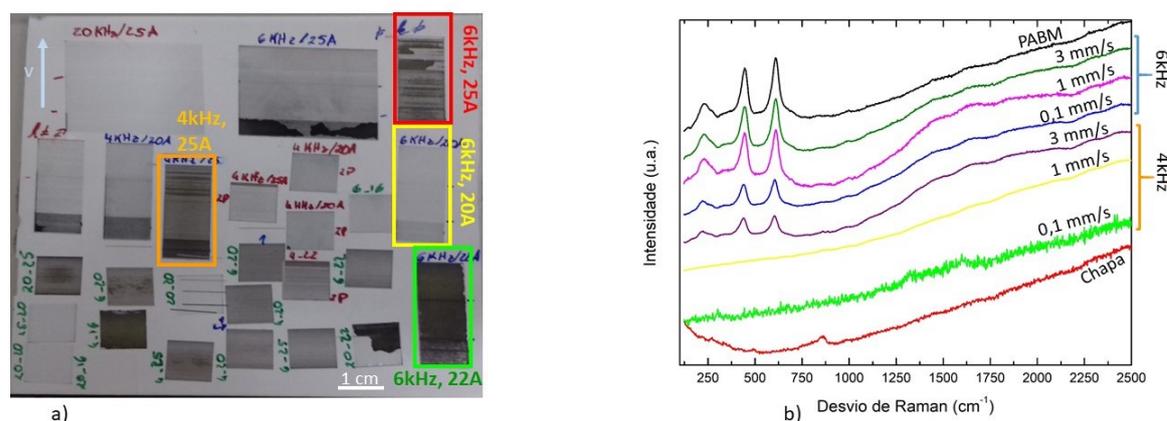


Figura 4.10: a) Fotografia do provete (PABM) após os diversos testes, destacando-se os retângulos: amarelo correspondente a 6 kHz e 25 A, verde correspondente a 6 kHz e 25 A, laranja correspondente a 4 kHz e 25 A e vermelho a 6 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento; b) Espetro de *Raman* para 6 kHz e 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento.

Por outro lado, para uma frequência inferior a 4 kHz mas aumentando a corrente para 25 A, observa-se um tom escuro correspondente à oxidação da liga de alumínio para velocidades inferiores (retângulo a laranja da Figura 4.10 a) [13, 59]. Nessa figura é ainda realçado a vermelho a zona processada com 6 kHz, 25 A e para diferente velocidade. Os resultados mostram que com o aumento da velocidade o esquema de pintura não é completamente removido e para uma velocidade menor observa-se uma zona mais escura que representa a sua oxidação. Face a estes resultados diminuiu-se a frequência, de acordo com os resultados obtidos para a tinta de acabamento cinzenta do provete anterior.

Na figura 4.10 b) encontram-se representados os espetros de *Raman* da chapa e da tinta, sendo bem visíveis os picos dos modos de vibração dos elementos da tinta de acabamento aos 219,79; 434,70 e 607,45  $cm^{-1}$ , correspondentes ao  $TiO_2$ , na forma de rutilo [95, 109, 110]. Neste gráfico também se apresentam os espetros das amostras processadas com 25 A, para frequências de 4 e 6 kHz e diferentes velocidades de varrimento. Os resultados mostram que com a diminuição da frequência o esquema de pintura é totalmente removido, independentemente da velocidade de varrimento da amostra, significando que o objetivo foi cumprido.

Contudo, estas condições, 4 kHz, 25 A e 3 mm/s, ainda não são consideradas ótimas para este provete, pelo que da mesma maneira que aconteceu nos provetes anteriores, foi necessário alterar os parâmetros do laser, tendo a corrente sido diminuída para 20 A e testadas várias frequências. Observando os espetros de *Raman* (Figura 4.11 a), constatou-se que com a diminuição da frequência os modos de vibração correspondentes à tinta foram diminuindo até desaparecerem para as frequências de 6 e 4 kHz. Devido ao envelhecimento da tinta, não se observa distinção entre frequências de 4 e 6 kHz.

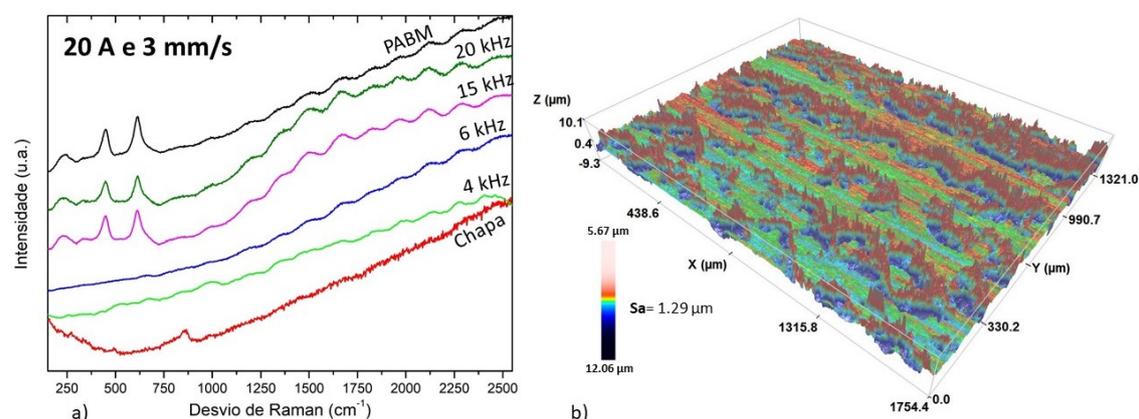


Figura 4.11: a) Espectro de *Raman* para 20 A e 3 mm/s para diferentes frequências; b) Imagem a 3D obtida através do perfilmetro ótico da amostra processada com 4 kHz, 20 A e 3 mm/s.

A Figura 4.11 b) apresenta uma imagem a 3D obtida por perfilometria ótica da amostra processada com 4 kHz, 20 A e 3 mm/s, revelando uma elevada rugosidade e evidenciando a microestrutura característica do processo de laminagem. Esta amostra apresenta um ângulo de contacto de  $80^\circ$  pelo que ainda pode ser considerada uma superfície molhável. O aumento da frequência para 6 kHz provocou diminuição da rugosidade para  $0,62 \mu m$ , sendo o ângulo de contacto para a água muito inferior ( $50^\circ$ ) relativamente ao valor de referência, não sendo por isso considerada como uma superfície ideal para receber o novo esquema de pintura.

Atendendo a que o objetivo da remoção total do esquema de pintura não foi atingido para 6 kHz, 20 A, foi necessário aumentar a intensidade do feixe laser [26]. Assim, para a intensidade de corrente de 25 A e utilizando 4 kHz foi possível remover o esquema de pintura sem oxidar a liga de alumínio. A amostra tratada com 4 kHz, 25 A e 3 mm/s apresentava um ângulo de contacto para ambos os líquidos (glicerol e água) de  $70^\circ$ , idêntico ao valor padrão. A superfície foi considerada molhável. Contudo, para a amostra tratada com 6 kHz, 25 A e 3 mm/s o ângulo de contacto para a água é também na mesma ordem, mas para o glicerol aumentou para  $80^\circ$ , ideal para a adesão do novo esquema de pintura [111].

## 4.3 Aeronaves Civis

Nas aeronaves civis as tintas utilizadas têm uma composição diferente das aeronaves militares, embora o esquema de pintura seja exatamente o mesmo, ou seja, composto por um primário e uma tinta de acabamento. Para este tipo de aeronaves o objetivo foi remover só a tinta de acabamento, mantendo o primário intacto, isto é, sem que fosse danificado pela passagem do laser. Contudo, é de salientar que a OGMA faz a remoção total do esquema de pintura, uma vez que removendo só a tinta de acabamento pode aumentar os custos devido ao processo que utilizam.

### 4.3.1 Provete com Primário Civil (PC)

O primário da aeronave civil também tinha o mesmo tom e cor da aeronave militar, sendo considerada como uma “cor fria” [26]. Em consequência desta característica começou por se estudar as condições ótimas obtidas no primário da aeronave militar (6 kHz, 25 A e 3 mm/s). Mas como os elementos constituintes do primário desta aeronave são diferentes (Tabela 4.1), ausência de elementos metálicos (ferro, magnésio, potássio), é de esperar que seja necessária uma intensidade de corrente mais baixa para a remoção do primário. Na Figura 4.12 a) apresenta-se uma fotografia do provete (PC) após os diferentes varrimentos do laser, podendo visualizar-se que existem algumas zonas que são mais brilhantes que outras. Nos diversos retângulos destacam-se as amostras processadas com 6 kHz e 25 A (vermelho), 6 kHz e 22 A (verde), 4 kHz e 16 A (laranja) e 4 kHz e 20 A (amarelo).

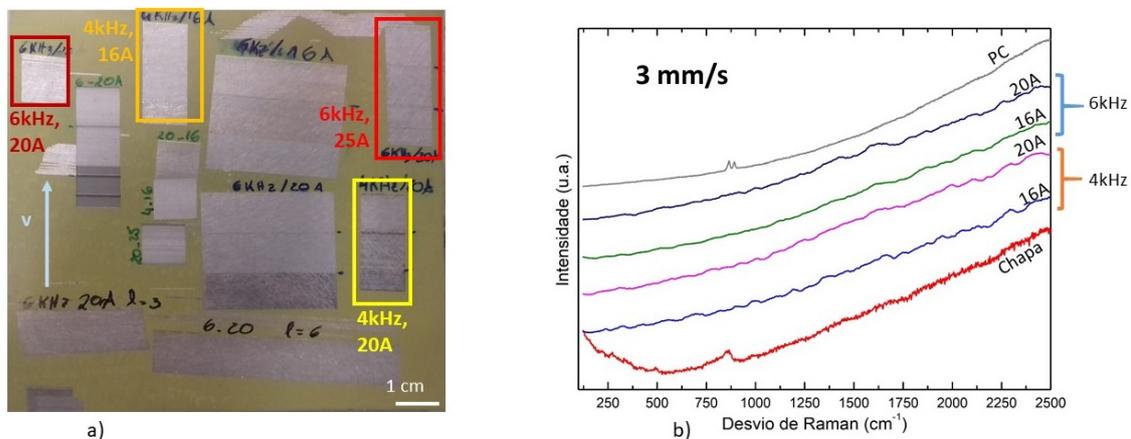


Figura 4.12: a) Fotografia do provete (PC) após os diversos testes, destacam-se diversas amostras para diferentes velocidades: no retângulo vermelho destaca-se a amostra processada com 6 kHz e 20 A, o verde corresponde a 6 kHz e 22 A, o laranja corresponde a 4 kHz e 16 A e o amarelo corresponde a 4 kHz e 20 A; b) Espectro de *Raman* para as amostras com uma 3 mm/s.

Na Figura 4.12 b) pode-se observar o espectro de *Raman* os modos de vibração do primário aos 862,98 e aos 890,23  $cm^{-1}$ , referentes ao cromato de estrôncio em epóxi (tratamento CCC) [112]. Para frequências baixas (4 e 6 kHz) e 3 mm/s, os modos de vibração característicos do primário deixam de ser detetados, independente do valor da corrente (16 e 25 A). Contudo, o aumento da corrente e/ou da frequência induziu a remoção do primário e a liga de alumínio apresentava um aspeto oxidado, significando que estes parâmetros eram demasiado agressivos para cumprir o objetivo [3]. Para estes mesmos parâmetros do laser verificou-se que o ângulo de contacto era elevado (100° para a água), devido à chapa já estar oxidada. Aumentando a corrente para 20 A a sua refletividade aumentou para 60%, como consequência da redução da rugosidade, que passou de 1,45  $\mu m$  para 0,96  $\mu m$  (Figura 4.13 a).

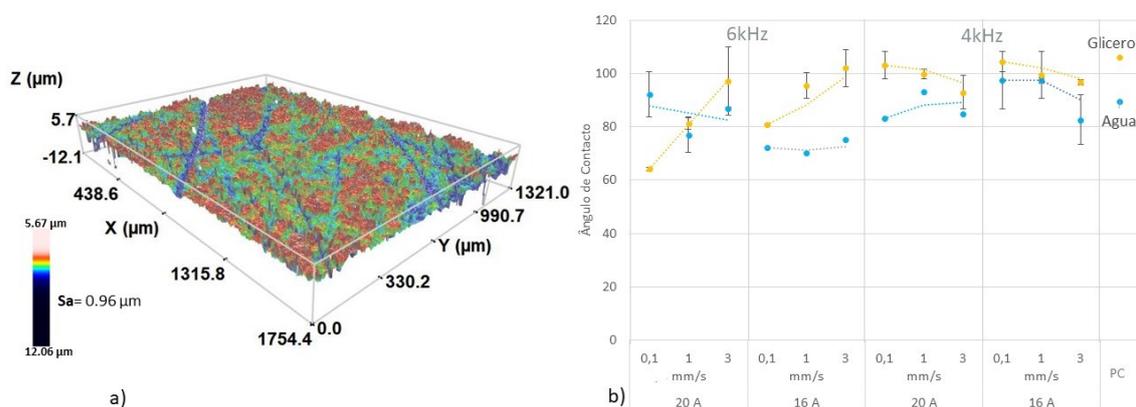


Figura 4.13: a) Imagem a 3D obtida através da perfilometria ótica da amostra processada com 6 kHz, 20 A e 3 mm/s; b) Ângulo de contacto para o provete PC.

Para esta mesma amostra (6 kHz, 20 A e 3 mm/s) determinou-se um ângulo de contacto  $\sim 90^\circ$  para a água (Figura 4.13 b), o que significa que se está perante uma superfície ainda molhável aceitável para aplicação do novo esquema de pintura. Diminuindo a velocidade de varrimento a amostra oxidava daí o elevado ângulo de contacto para a água ( $92^\circ$ ), comprovando com o ângulo do glicerol demasiado baixo  $64^\circ$ , devido às tensões dos líquidos na superfície [85]. Reduzindo a corrente para 16 A o ângulo de contacto diminui para  $70^\circ$ , confirmando o resultado inferior da refletividade para esta amostra e, diminuindo a velocidade de varrimento, o ângulo de contacto para a água continua semelhante, enquanto para o glicerol aumenta devido à oxidação, como confirmado anteriormente [85]. Diminuindo a frequência para 4 kHz o ângulo de contacto para a água foi superior a  $90^\circ$  comprovando a oxidação da amostra [14, 15].

Verificou-se que independentemente da velocidade de varrimento a superfície só se apresenta hidrofílica para a amostra processada com 6 kHz e 16 A, pois para os restantes testes a amostra é essencialmente hidrofóbica, não sendo adequada para receber o novo esquema de pintura. Assim, optou-se pelos parâmetros 6 kHz, 20 A e 3 mm/s.

O estudo do envelhecimento deste primário mostrou que este não é tão notório como nos anteriores (Figura 4.15 b) devido ao facto da composição não conter elementos metálicos [113]. De facto, comparando com a mesma amostra do provete PM, a qual continha uma refletividade de 25%, esta apresentava um valor de 50%. Diminuindo a velocidade de varrimento a refletividade foi menor devido à oxidação do substrato ou carbonização da tinta, podendo alterar a morfologia e a composição da superfície [114, 115]. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por Katherine Liu [116] que estudou o comportamento de vários lasers, com vários comprimentos de onda para a possível remoção de tinta de graffiti. Neste trabalho foi verificado que a taxa de remoção depende da potência aplicada à superfície [85].

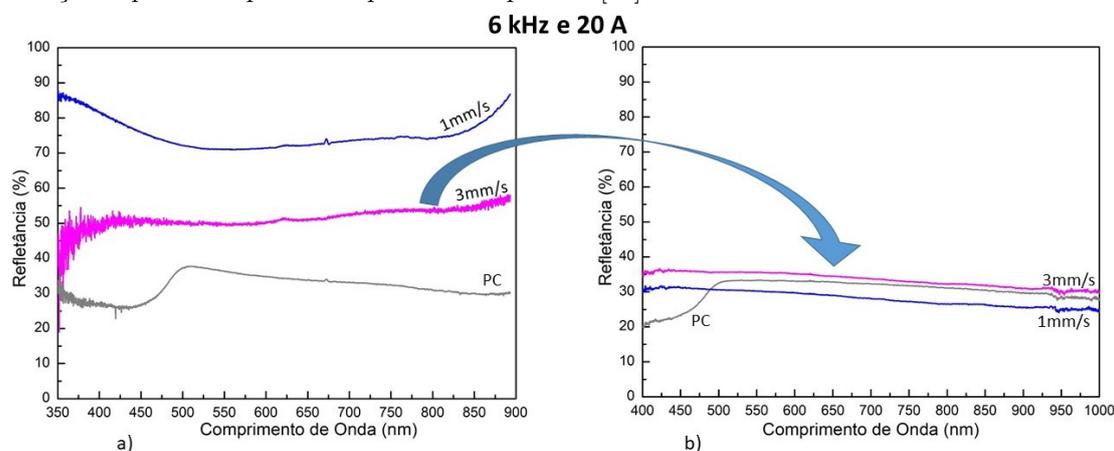


Figura 4.14: Gráfico da refletância da amostra processada com: 6 kHz, 20 A e diferentes velocidades de varrimento: a) acabada de pintar; b) envelhecimento.

A amostra processada com 6 kHz, 20 A e 3 mm/s, quando observada pelo perfilômetro ótico evidenciou uma texturização na superfície devido ao varrimento do feixe laser (linha a vermelho na Figura 4.15 a). O padrão observado é devido à utilização de um laser pulsado com uma certa frequência de pulso e à velocidade do feixe (pontos a verde na Figura 4.15 a) [55,117]. Ambos os parâmetros determinam a densidade das marcas por área e profundidade, resultando num padrão à superfície que é consequência da densidade de energia do feixe laser. A textura com lasers pulsados já foi alvo de estudo em diversos trabalhos [55,118–121]. Devido a este efeito, a amostra apresenta uma elevada rugosidade ( $1,35 \mu\text{m}$ ) relativamente à referência ( $0,39 \mu\text{m}$ ). Utilizando o glicerol obtivemos um ângulo de contacto elevado ( $140^\circ$  na Figura 4.15 b), devido às tensões maiores comparativamente à água ( $70^\circ$ ). Esta alteração deveu-se à existência de orifícios muito pequenos e o glicerol não os preenche, ao contrário do que acontece com a água, que os preenche, originando um menor ângulo de contacto. Nas mesmas condições (6 kHz e 20 A), mas diminuindo a velocidade (0,1 mm/s) aconteceu o oposto, a água tinha maior ângulo de contacto, devido à oxidação da chapa.

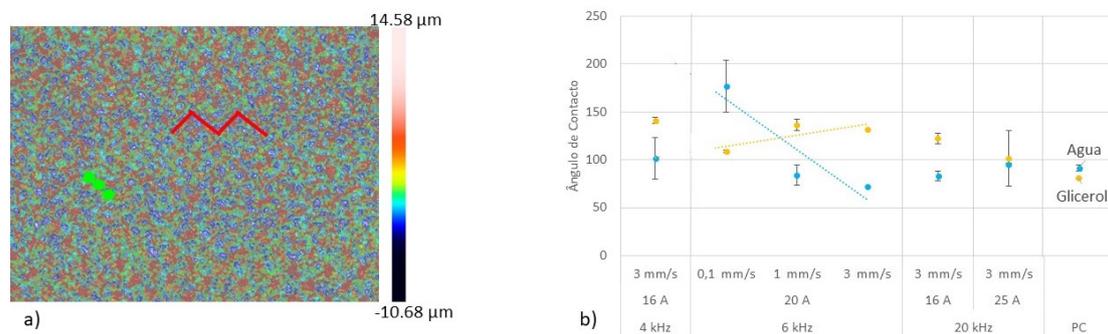


Figura 4.15: a) Imagem a 2D obtida por perfilometria ótica da amostra processada com 6 kHz, 20 A e 3 mm/s. A verde estão representadas marcas provocadas pelo laser e a vermelho o padrão da texturização com a sobreposição dos pulsos; b) Ângulo de contacto para o provete PC com o envelhecimento do primário.

Com o objetivo de obter os parâmetros ótimos de forma a remover todo o primário, reduziu-se o valor da corrente de 20 A para 16 A. Nestas condições e aumentando a frequência, a refletividade diminuiu como consequência da oxidação das amostras, devido à diminuição do tempo entre pulsos que provoca um aumento da temperatura da tinta e por consequência a oxidação da amostra [85,116]. Assim, mantendo a corrente e aumentando a frequência ocorria a oxidação da liga de alumínio, devido à ausência de elementos metálicos no primário [100,105]. Uma amostra processada com 16 A e 3 mm/s (Figura 4.16 a), apresenta uma refletividade da ordem dos 50% para 4 kHz a qual aumenta para os 60% quando a frequência aumenta para 20 kHz.

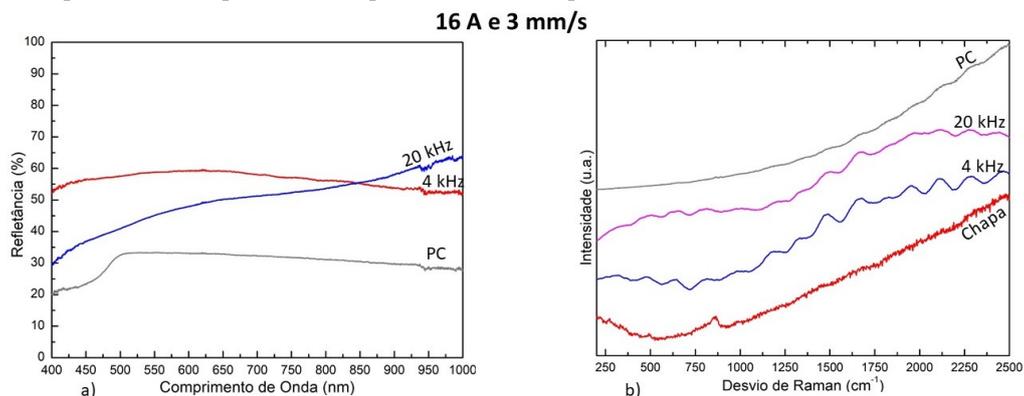


Figura 4.16: Amostra processada com 16 A e 3 mm/s e diferentes valores de frequências: a) Gráfico da refletância; b) Espectro de Raman.

Examinando o espectro de Raman (Figura 4.16 b) verifica-se que para ambas a frequência não se deteta a existência de primário. A irradiação com laser na zona do IR promove o aumento da temperatura dos compostos orgânicos, iniciando-se o processo de deterioração térmica e causando a foto degradação [26].

Para a amostra processada com 4 kHz, 16 A e 3 mm/s verificou-se que o ângulo de contacto para a água é elevado ( $100^\circ$ ), evidenciando uma superfície hidrofóbica. Ao compararmos o valor atual do ângulo de contacto com o valor medido inicialmente existiu um aumento de  $20^\circ$ , o qual se deve ao envelhecimento que provoca uma compactação dos elementos orgânicos [105]. O elevado valor do ângulo de contacto advém da elevada rugosidade da amostra ( $1,32 \mu\text{m}$ ). Contudo, devido a este resultado optou-se por aumentar ligeiramente a frequência para 6 kHz e obteve-se  $0,85 \mu\text{m}$ .

De modo a remover o primário sem danificar a chapa, utilizou-se uma frequência mais elevada e uma intensidade menor (20 kHz, 16 A e 3 mm/s) ocorrendo a remoção do primário [3]. Por outro lado, como estamos a usar uma frequência alta e uma intensidade baixa, provoca a oxidação térmica da chapa [63]. Como a chapa se encontra oxidada, a refletividade medida é menor relativamente a uma 4 kHz, devido à reflexão difusa do material. Para esta amostra o ângulo de contacto para a água foi de  $80^\circ$  superior ao valor padrão ( $72^\circ$ ), mas a superfície é considerada molhável. Assim, optou-se por considerar as condições 6 kHz, 16 A e 3 mm/s como sendo as ótimas, para a remoção deste primário.

### 4.3.2 Provete com Primário e Tinta de Acabamento Branca (PABC)

Este provete é composto por um primário e uma tinta de acabamento branca, apresentando uma espessura total de  $58,7 \mu\text{m}$ , Tabela 4.1. Devido ao aumento da espessura os parâmetros do laser têm que ser mais intensos, tal como se verificou nos provetes correspondentes à aeronave militar. Assim, de modo a tornar a interação mais intensa aumentou-se a corrente para 25 A e usou-se uma frequência de 4 kHz. Na Figura 4.17 a) apresenta-se uma fotografia do provete (PABC) após os diferentes varrimentos do laser, destacando-se no retângulo vermelho a zona processada com 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento, no retângulo a verde salienta-se com a zona tratada com 20 A e no retângulo a amarelo a zona tratada com 22 A. Com a diminuição da corrente de 25 A para 20 A e para uma 3 mm/s o esquema de pintura não foi totalmente removido. Por outro lado, verificou-se que correntes inferiores (20 e 22 A) e diminuindo a velocidade de varrimento a chapa ficava oxidada, pois não apresentava o brilho da liga de alumínio [13, 104, 113]. Na Figura 4.17 a) observa-se que o esquema de pintura é totalmente removido e a amostra adquire o brilho da liga de alumínio quando o tratamento é feito com 4 kHz e 25 A. Assim, começou por se estudar a amostra processada nestas condições para diferentes velocidades de varrimento.

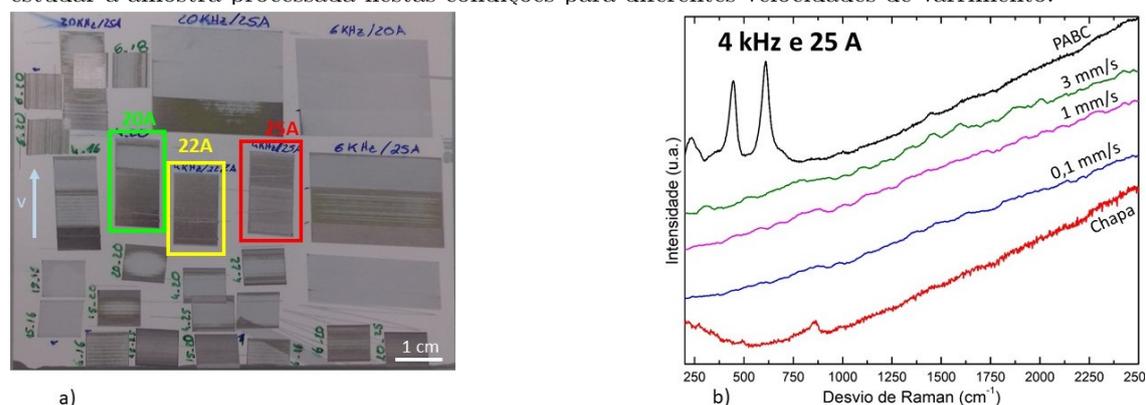


Figura 4.17: a) Fotografia do provete com tinta de acabamento branca (PABC) após os diversos testes com 4 kHz e para diferentes velocidades de varrimento. No retângulo a vermelho encontra-se a zona tratada com 25 A, no retângulo verde 20 A e no retângulo amarelo 22 A; b) Espectro de *Raman* para a amostra processada por 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento.

Na Figura 4.17 b) observa-se o espectro de *Raman* da chapa e da tinta de acabamento, esta contém três modos de vibração aos  $230,59$ ;  $441,90$  e  $611,05 \text{ cm}^{-1}$ , referentes ao dióxido de titânio [95, 109]. Estes resultados comprovam que a amostra processada com 4 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento não apresenta os picos referentes ao esquema de pintura nem à oxidação da chapa ( $858,86 \text{ cm}^{-1}$ ). Com o auxílio da perfilometria ótica constatou-se que a amostra de 3 mm/s apresentava uma rugosidade elevada,  $1,32 \mu\text{m}$ , bem como um ângulo de contacto para a água de  $97,3^\circ$ , tratando-se assim de uma superfície hidrofóbica.

Na Figura 4.18 apresentam-se os espectros de *Raman* do primário (PC) e das zonas processadas com 6 kHz, 25 A para diferentes velocidades de varrimento. Os resultados evidenciam o aparecimento dos picos referentes à composição do primário com a diminuição da velocidade de varrimento, salientados no retângulo a vermelho. No entanto, mantendo a 25 A e aumentando a frequência, os modos de vibração relativamente ao primário são cada vez mais visíveis. O aumento da frequência diminuiu o tempo entre pulsos promovendo a ablação da tinta [60].

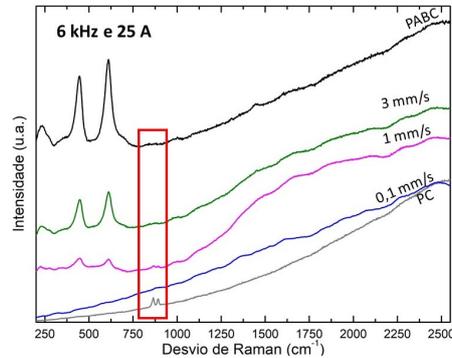


Figura 4.18: Espectro de *Raman* para a amostra processada por 6 kHz e 25 A para diferentes velocidades de varrimento, realçando um retângulo vermelho referente ao surgimento dos picos do PC.

O ângulo de contacto para a água da amostra processada com 6 kHz, 25 A e 3 mm/s foi de  $75^\circ$ , obtendo-se uma superfície hidrofílica. Esta amostra apresentava uma rugosidade elevada com um valor de  $1,69 \mu\text{m}$  que advém da amostra ainda conter tinta de acabamento nalgumas zonas enquanto noutras ser perceptível a chapa.

A refletância da amostra processada com 6 kHz, 25 A e 3 mm/s diminuiu apenas 5 % relativamente ao inicial, semelhante ao que aconteceu ao primário. Contudo, com a diminuição da velocidade de varrimento a refletância reduziu  $\sim 50\%$  relativamente ao inicial, o que advém da oxidação da chapa como resultado da remoção da totalidade do esquema de pintura [14], corroborado pelo elevado ângulo de contacto para a água de  $100^\circ$ , tornando a superfície hidrofóbica com um valor idêntico para o glicerol [75, 76, 101].

Como constatado nos provetes anteriormente a tinta envelhece e após o seu envelhecimento realizou-se a perfilometria ótica ao esquema de pintura, e constatou-se que vai contraindo causando uma diminuição da espessura do esquema de pintura (Figura 4.19) [26]. Esta figura apresenta uma ligeira ondulação devido ao envelhecimento da tinta, do modo como foi aplicada (horizontalmente e por último verticalmente), bem como das especificidades do operador e ao facto da aeronave não ser fabricada exclusivamente por peças planas. Outra razão, foi o facto do fabrico desta liga de alumínio não ser totalmente isenta de riscos de empeno originados por temperaturas mais elevadas [13].

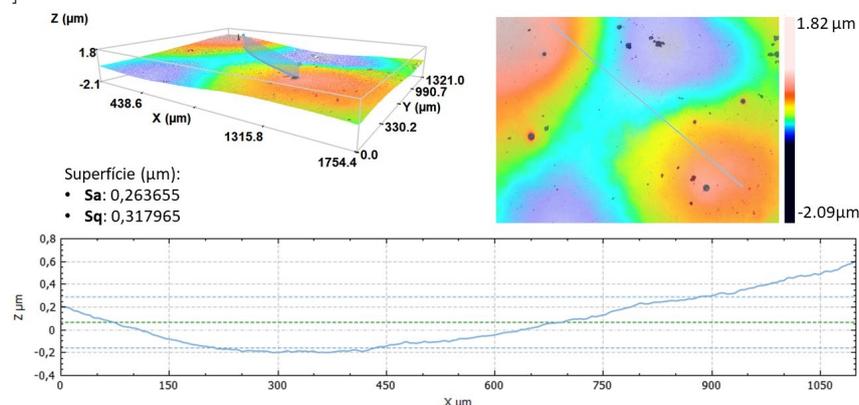


Figura 4.19: Imagem obtida através da perfilometria ótica do provete PABC, mostra a ondulação do envelhecimento da tinta.

Uma vez demonstrado a superfície do esquema de pintura testaram-se os parâmetros obtidos anteriormente (4 kHz, 20 A e 3 mm/s).

Na Figura 4.20 a) está representada a refletividade para a amostra processada com 20 A, 3 mm/s e para diferentes frequências. Com a diminuição da frequência a refletividade diminui, porque não ocorreu a remoção total do esquema de pintura. Para 6 kHz a refletividade aumentou para 30%, sendo ainda inferior à refletividade da própria tinta. Face a estes resultados optou-se por usar a frequência de 6 kHz e testaram-se outras correntes.

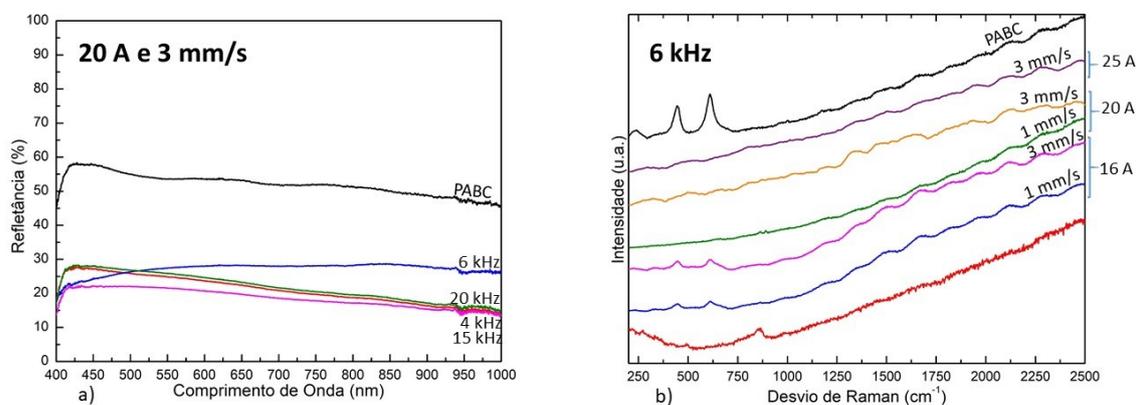


Figura 4.20: a) Gráfico da refletância para 20 A e 3 mm/s para diferentes frequências; b) Espectro de *Raman* para a amostra processada com 6 kHz e diferentes valores de corrente e de velocidades de varrimento.

Na Figura 4.20 b) observam-se os espectros de *Raman* para a amostra processada com 6 kHz para diferentes correntes e velocidades de varrimento. Os resultados mostram que para uma corrente inferior (16 A), independentemente da velocidade de varrimento, os modos de vibração referentes à tinta ainda são visualizados. Por outro lado, para uma corrente superior (25 A) e 3 mm/s a chapa já se encontra oxidada, sendo também visualizável a olho nu e comprovado por microscopia ótica. Para uma corrente intermédia (20 A) e para diferentes velocidades de varrimento o esquema de pintura foi totalmente removido sem danificar a liga de alumínio. Com o auxílio da perfilometria ótica constatou-se que esta amostra apresentava uma rugosidade elevada (0,93  $\mu\text{m}$ ), sendo o dobro do valor padrão, e um ângulo de contacto para água de 88°, também superior ao valor padrão. Não obstante estas características esta superfície foi considerada hidrofílica, molhável e ideal para receber o novo esquema de pintura.

Com o objetivo de remover só a camada de tinta, testou-se uma corrente de 16 A para 3 mm/s e ainda eram visíveis os modos de vibração correspondentes à tinta de acabamento, Figura 4.20 b). Esta amostra apresentava um ângulo de contacto para a água de 100°. Tratando-se de uma superfície hidrofóbica, isto é, houve contaminação da chapa com tinta após a passagem do laser [62], provocando assim o aumento do valor do ângulo de contacto.

Na Figura 4.21 está representada uma imagem a 2D obtida por perfilometria ótica para uma amostra processada com 15 kHz, 20 A e 1 mm/s, onde se destaca a textura no sentido do varrimento do feixe em função das condições de tratamento. Estes parâmetros controlam a densidade das marcas e a profundidade sendo uma consequência da densidade de energia do feixe laser [55, 118–121]. Na Figura 4.21 a linha a vermelha representa um padrão característico do varrimento a laser pulsado [119, 122, 123] Este processo permite controlar a rugosidade da superfície e a sua molhabilidade, quando comparado com os métodos químicos utilizados na atualidade, estes não causam alteração significativa à chapa [119, 123].

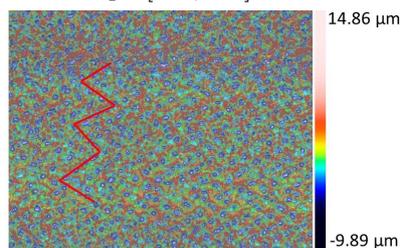


Figura 4.21: Imagem a 2D obtida através da perfilometria ótica do provete PABC da amostra processada com 15 kHz, 20 A e 1 mm/s.

Em resumo, o processo de remoção da tinta com laser neste tipo de aeronave foi eficaz, porque permitiu retirar todo o esquema de pintura. No entanto, como o objetivo era remover exclusivamente a tinta de acabamento, deixou-se o primário intacto, observou-se que o primário ficava danificado e a chapa exposta. Contudo, acredita-se que é possível remover apenas a tinta, sem danificar o primário, com o aumento da largura de varrimento do feixe.

## 4.4 Condições Ótimas

Os resultados apresentados ao longo deste Capítulo 4 foram obtidos para um varrimento com uma largura de 1 cm. Contudo, é possível otimizar o processo de tratamento a laser usando áreas maiores. Nesse sentido foi estudado o efeito da largura de varrimento: 3, 6 e 9 cm, utilizando os mesmos processos de caracterização das amostras, com o objetivo de determinar as condições ótimas para cada caso. Para as diferentes larguras foram determinadas as condições do laser, em conformidade com o estudo realizado para a largura de 1 cm, de modo a obter os parâmetros ótimos em função da área a ser removida, de acordo com os objetivos principais de cada aeronave (militar: remoção do esquema de pintura; civil: remoção da tinta de acabamento). O processo de otimização teve como base a definição de alguns parâmetros, tais como o ângulo de contacto para ambos os líquidos, a refletância e a rugosidade da superfície.

Na Figura 4.22 apresenta-se uma fotografia do provete PABM processado nas condições de 6 kHz, 25 A e 1 e 3 mm/s, mas para uma largura de varrimento do laser de 9 cm. É possível observar que o esquema de pintura foi totalmente removido ficando vestígios do tratamento de cromatação (CCC) (Figura 4.22).

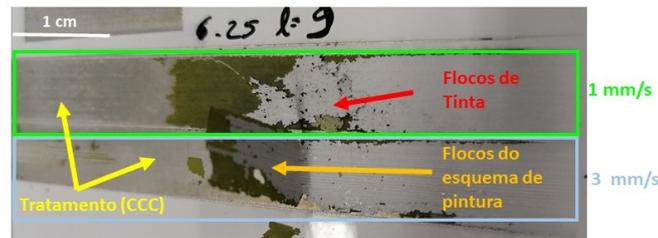


Figura 4.22: Fotografia do provete PABM da amostra processada com 6 kHz e 25 A para uma largura de 9 cm; destaca-se com um retângulo verde a 1 mm/s e com um retângulo azul a 3 mm/s, também é possível identificar todo esquema de pintura completo, bem como flocos relativamente à tinta de acabamento, e a chapa completamente limpa apresentando o tratamento de cromatação (CCC).

A remoção da tinta ocorre em “flocos” (destacada com uma seta a vermelho), tal como *Walters* observou no seu estudo sobre a remoção de material orgânico numa superfície de alumínio [59]. Os parâmetros testados originam uma onda de calor na interface tinta/chapa, promovendo a remoção do esquema de pintura [59]. Este fenómeno é observado para ambas as velocidades, 3 e 1 mm/s (Figura 4.22), mas para 3 mm/s o esquema de pintura é extraído por completo num único “floco” (seta a laranja). Para 1 mm/s, só a tinta de acabamento é removida em “floco”, enquanto o primário fica solto, sendo só necessário limpar para o retirar. A amostra tratada a 1 mm/s apresenta uma refletividade de 50%. Este baixo valor é o resultado do tratamento de cromatação que a liga de alumínio sofreu para evitar a corrosão da mesma. O mesmo acontece para a amostra que foi tratada a uma velocidade de 3 mm/s, cuja refletividade diminuiu para 30%. Nesta amostra a chapa encontra-se amarelada devido ao tratamento de cromatação (seta a amarelo) [17]. A existência de um componente que impede a corrosão da liga é também confirmada pelo elevado valor do ângulo de contacto, tanto para a água ( $136^\circ$ ) como para o glicerol ( $126^\circ$ ). Os valores do ângulo de contacto são idênticos ao da própria tinta que serve de revestimento/protecção da chapa. A utilização da técnica de perfilometria ótica confirma que a amostra de 3 mm/s apresenta uma rugosidade de  $0,36 \mu m$  idêntico ao valor de referência ( $0,39 \mu m$ ), enquanto que para 1 mm/s a rugosidade é ligeiramente superior  $0,47 \mu m$  idêntico ao valor da chapa ( $0,45 \mu m$ ). Em resumo pode-se concluir que para ambas as velocidades (1 e 3 mm/s) a superfície limpa é ideal para receber o novo esquema de pintura. Nestas amostras os parâmetros ótimos têm em consideração a eficácia energética e a rapidez do processo de limpeza, pelo que foram validados para a velocidade superior.

Para uma representação mais clara da otimização dos parâmetros testados, calculou-se uma densidade de energia, tendo por base a potência do feixe laser, a qual está relacionada com a intensidade de corrente, a frequência do pulso e a área de incidência do feixe laser (área do *spot*) que é cerca de  $100 \mu\text{m}^2$ .

As condições ótimas foram selecionadas de forma a obter os seguintes parâmetros: i) ângulo de contacto próximo de  $80^\circ$  para a água e cerca de  $140^\circ$  quando o tratamento de CCC não foi removido; ii) rugosidade da amostra com valores idênticos ao da chapa ( $0,45 \mu\text{m}$ ) ou de referência ( $0,39 \mu\text{m}$ ) e iii) refletividade superior a 30%, apesar de em alguns casos chegar aos 80%. Esta diferença não é significativa visto que quanto maior for a reflexão mais perto de uma chapa limpa estaremos, por outro lado, de acordo com as outras técnicas associadas é possível não considerar as amostras que sofreram alguma oxidação por parte da liga de alumínio. Com a conjugação destes parâmetros consegue-se uma densidade de energia muito menor e uma rapidez superior.

Na Figura 4.23 visualizam-se os gráficos referentes às condições ótimas para cada provete pertencente à aeronave militar, nomeadamente a densidade de energia e a velocidade de varrimento em função do comprimento de varrimento do feixe.

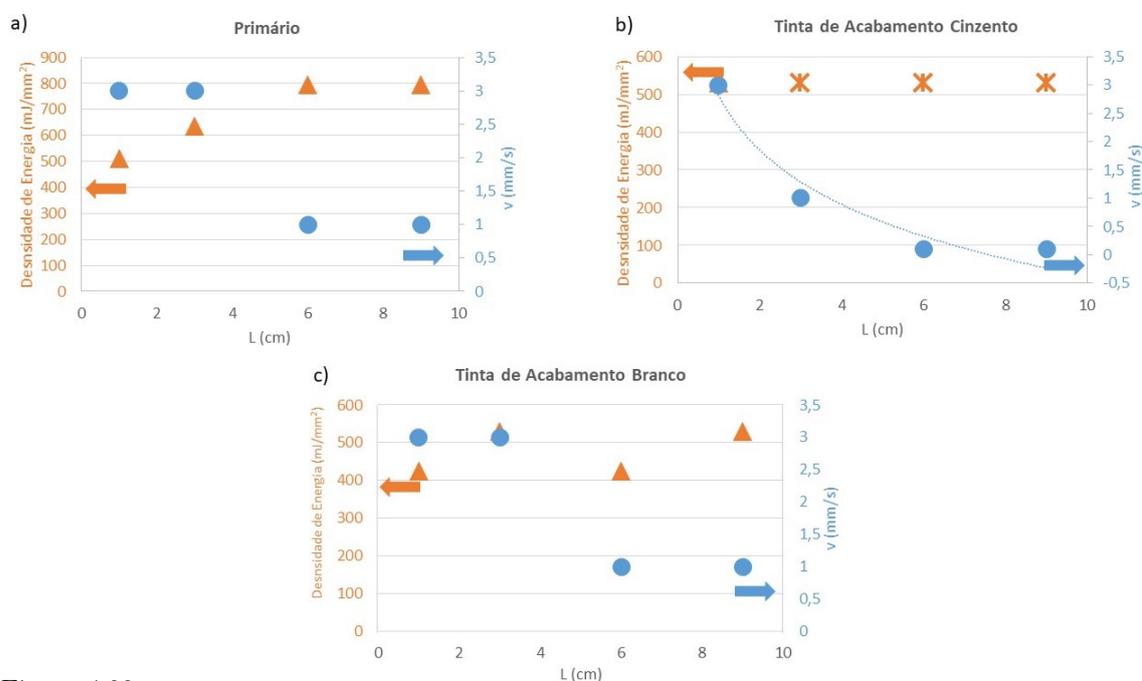


Figura 4.23: Densidade de energia e velocidade de varrimento em função da largura de varrimento (L) para os diferentes provetes das aeronaves militares: a) PM; b) PAFM em que \* representam a densidade de energia máxima do laser utilizado; c) PABM.

Na Figura 4.23 a) e c) é possível observar que para o primário e para tinta de acabamento branca o comportamento é idêntico, isto é, à medida que se aumenta a largura de varrimento a velocidade da amostra tem de diminuir para que o tratamento seja eficaz. De uma forma equivalente, a densidade de energia requerida aumenta com a largura de varrimento, pois é necessário mais energia para limpar uma área maior. É de referir que os provetes com tinta de acabamento apresentam uma densidade de energia constante para larguras de feixe superior a 6 cm. Este resultado deve-se ao facto da potência do laser em estudo ser insuficiente para a remoção da camada de tinta conforme apresentado na Figura 4.23 b). Pois, em ambos os casos era necessária uma energia superior para que a tinta fosse completamente removida. Relativamente à velocidade, como visto anteriormente, diminui para larguras superiores.

A Figura 4.24 apresenta os gráficos de otimização do processo para as aeronaves civis. O comportamento do primário (Figura 4.24 a) apresenta uma situação idêntica ao primário da aeronave militar, pois à medida que se aumenta a largura de varrimento é necessária uma diminuição da velocidade de deslocamento da amostra, e/ou um aumento da densidade de energia. Não obstante observar-se o mesmo comportamento, é de salientar que a densidade de energia requerida é

significativamente inferior. Este facto, deve-se aos diferentes elementos constituintes das aeronaves, nomeadamente a ausência de elementos metálicos que origina uma redução da densidade de energia [25, 113].

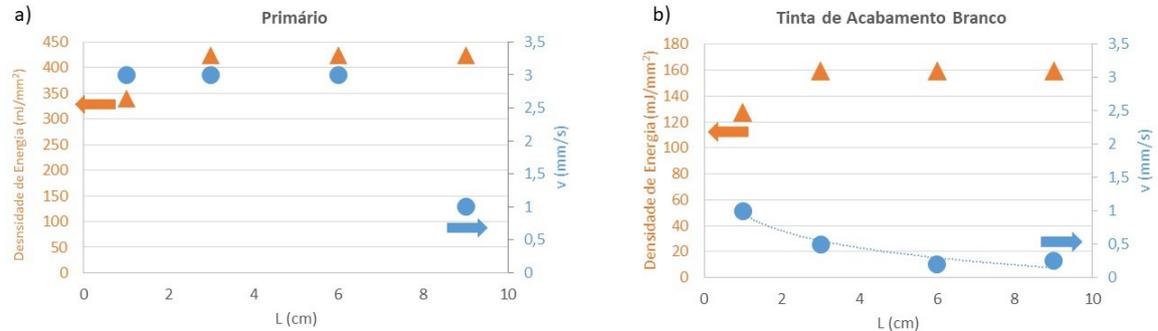


Figura 4.24: Densidade de energia e velocidade de deslocamento da amostra em função da largura de varrimento (L) nos provetes das aeronaves civis: a) PC; b) PABC.

Por outro lado, a tinta de acabamento branca (Figura 4.24 b) necessita de apenas um terço da densidade de energia relativamente ao primário (Figura 4.24 a), pois apenas se tem que remover a camada de tinta. O comportamento da tinta de acabamento branca nas aeronaves civis (Figura 4.24 b) é idêntico à tinta de acabamento branca da aeronave militar (Figura 4.23 c). Contudo, uma vez que a espessura da tinta a remover na aeronave civil é aproximadamente metade da aeronave militar, a densidade de energia diminui para um terço relativamente à da aeronave militar. Dos resultados obtidos, conclui-se que a remoção do esquema de pintura através desta técnica é eficaz, pois não altera a liga de alumínio, como pretendido. Contudo, este processo é mais eficaz nos provetes referentes às aeronaves civis pois, como foi visto anteriormente, requer um feixe laser menos intenso.

## 4.5 Situação Real

O modelo C-130H é uma aeronave militar, cujo o esquema de pintura é constituído por um primário e uma tinta de acabamento cinzenta. [36] O avião C-130H é reconhecido pelas suas características excecionais operacionais, nomeadamente pela a sua robustez, versatilidade, capacidade de raio de ação e autonomia. Além disso, garante a possibilidade de realizar missões de transporte aéreo tático e geral, de patrulhamento marítimo, busca e salvamento, apoio logístico e mesmo operações de combate a incêndios florestais. [36]

Neste trabalho fez-se uma simulação para remover totalmente o esquema de pintura de um C-130H, pelo que foi necessário considerar as suas dimensões, as quais são visíveis na Figura 4.25.

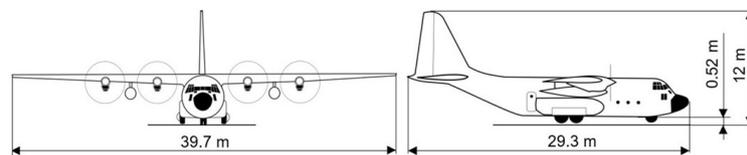


Figura 4.25: Dimensões da aeronave C-130 H.

Tendo em consideração estas dimensões do C-130H, foi calculado o valor da área de pintura que é necessária remover, a qual corresponde a  $\sim 570 \text{ m}^2$  para o corpo do avião. Neste estudo foram aplicadas as condições obtidas para o provete PABM (Figura 4.23 c), visto que para o esquema cinzento não foi possível determinar os parâmetros ótimos para larguras superiores a 1 cm por limitações de potência do laser utilizado neste estudo. Assim, e de acordo com os cálculos efetuados e apresentados na Figura 4.23 c), para remover este esquema de pintura com este laser são necessários  $\sim 570 \text{ mJ/mm}^2$ . Tendo em consideração a área que é preciso tratar, o tempo necessário para esta operação seria demasiado longo ( $\sim 7$  meses) pelo que tornaria o processo

inviável. Contudo, a ideia deste trabalho foi de fazer apenas a prova de conceito, demonstrando a viabilidade da tecnologia laser, para posteriormente recorrer a um laser de maior potência para tornar exequível a sua aplicação industrial.

Fazendo esta simulação recorrendo a um laser *CL6000* [124] com uma potência de 600 W disponível no mercado e tendo em consideração que a sua capacidade de remoção de tinta é de 12  $cm^2/s$ , sendo possível estimar que serão necessários apenas 5,5 dias para remover a área de 570  $m^2$ . É importante salientar que este tempo é cerca de metade do necessário no processo tradicional usado pela empresa.

Esta abordagem tem como desvantagem o elevado investimento inicial que é preciso fazer. De facto, o custo total previsto para este equipamento *robot* mais laser é de 529 000€, acrescido dos gastos de manutenção que rondam os 2 000€ nos primeiros 4 anos, para lubrificação do *robot*, e a partir do quinto ano acresce um valor de 20 000€, referente à substituição de peças. [125]

## 5. Conclusão e Trabalho Futuro

Esta dissertação tinha como objetivo estudar o efeito da tecnologia laser na remoção do esquema de pintura em aeronaves militares e civis, em colaboração com a empresa OGMA. O processo a laser pretende ser uma alternativa aos métodos convencionais usados por esta empresa. Esses métodos além de serem muito agressivos apresenta ainda a desvantagem dos materiais não poderem ser reutilizáveis. Além disso, existe uma grande contaminação das águas e um acumular de desperdícios, os quais contribuem para poluir cada vez mais o planeta.

Para explorar esta nova tecnologia foi necessário estudar o efeito de vários parâmetros na interação da radiação laser com o substrato, nomeadamente a intensidade de corrente, largura de varrimento do feixe, frequência de pulso e velocidade de deslocamento dos provetes. Para este estudo foi utilizado um laser pulsado de *Nd:YAG* de comprimento de onda 1064 nm.

A caracterização das amostras foi realizada recorrendo a um conjunto de técnicas, nomeadamente a microscopia ótica, a espectroscopia de *Raman*, a refletância, o ângulo de contacto, perfilometria ótica e a análise elementar (EDS) associada ao microscópio eletrónico de varrimento. Através destas técnicas foi possível determinar os parâmetros ótimos para cada tipo de tinta (primário/tinta de acabamento), tendo como referência a existência de tinta ou do primário na chapa através do sinal de *Raman* e das imagens obtidas por perfilometria ótica. Para definir os parâmetros de tratamento mais adequados é importante ter em consideração que cada aeronave contém no mínimo duas camadas de tinta, um primário e uma tinta de acabamento, com composições diferentes, pelo que é necessário considerar as condições ótimas para cada uma das aeronaves (militar e civil).

Os resultados obtidos demonstraram que a taxa de remoção da tinta depende da frequência do pulso laser, sendo os valores ótimos entre 4 e 6 kHz. A intensidade de corrente é outro parâmetro crítico, sendo certo que valores baixos não removem por completo o esquema de pintura enquanto valores elevados promovem a oxidação da chapa. A Tabela 5.1 apresenta um resumo das condições ótimas para cada uma das tintas para uma largura de varrimento de 1  $cm^2$ .

O estudo foi realizado de forma a garantir que o tratamento a laser para remoção do esquema de pintura não altera a superfície da liga de alumínio. Este pormenor foi avaliado através da medida da rugosidade da superfície e com auxílio da determinação do ângulo de contacto. Ambos os parâmetros confirmaram que é possível a remoção mantendo a superfície lisa, isto é, sem a presença do esquema de pintura e sem que esta estivesse oxidada, encontrando-se desse modo em condições de receber o novo esquema de pintura. Este processo tem a grande vantagem de ser rápido e de não requerer a utilização de consumíveis, para além de necessitar de poucos recursos humanos.

Tabela 5.1: Condições Ótimas para uma largura de varrimento de 1  $cm$ .

	Frequência (kHz)	Intensidade (A)	velocidade (mm/s)	Densidade de Energia ( $mJ/mm^2$ )
PM	4	16	3	509,3
PAFM	6	25	3	530,5
PABM	6	20	3	424,4
PC	6	16	3	339,5
PABC	20	25	3	159,2

Por último, estimou-se o tempo que demoraria a remover por completo o esquema de pintura cinzento numa situação real para uma aeronave C-130H. Os valores calculados permitem confirmar que é possível a implementação da tecnologia laser, contudo a aplicação a nível industrial requer a utilização de um laser com maior potência, tendo em conta as elevadas áreas de tratamento. De tal forma, será necessário procurar outro laser existente no mercado que tenha uma potência superior, de modo a rentabilizar o processo. Uma das possíveis opções é o laser *CL600* que contém uma potência 24 vezes superior ao laser em estudo possibilitando a remoção do esquema de pintura a tempo útil de se empregar na empresa OGMA. A simulação efetuada permitiu estimar que com um laser de 600 W o tempo de tratamento pode ser reduzido para cerca de metade do tempo do tratamento tradicional.

Tendo em conta todas as considerações anteriores, é possível concluir que a remoção do esquema de pintura com laser, em particular o *Nd:YAG* é viável. Este processo permite retirar todo o esquema de pintura dos diferentes tipos de aeronaves aqui estudadas, com uma qualidade muito superior relativamente ao processo convencional utilizado atualmente pela OGMA. Consequentemente reduz os riscos de poluição a que estão sujeitos os operadores e por ser uma técnica mais limpa, protege o meio ambiente.

Considerando as potencialidades aqui demonstradas da tecnologia laser para a limpeza da superfície metálica e tendo em consideração o presente estudo com vista à sua aplicação, será importante ainda estudar:

- Diferentes distâncias focais necessárias para as aeronaves civis, diminuindo a distância focal a intensidade do feixe laser não era elevada melhorando a remoção apenas da camada de tinta de acabamento referente à aeronave civil;
- Provetes com diferentes tempos de envelhecimento, de modo a estudar o efeito do envelhecimento na otimização dos parâmetros do laser;
- Outros tipos de materiais que compõem as aeronaves, nomeadamente os compósitos visto ser um material que está cada vez mais presente na construção das aeronaves;
- Velocidades mais rápidas, de modo a reduzir o tempo de limpeza;
- O aumento da largura de varrimento do feixe laser, de modo a reduzir o tempo de limpeza;
- Em pormenor a utilização de um *robot* com os diversos parâmetros, de modo a analisar o tempo e velocidade necessária para a sua utilização industrial seja mais fiável e económica.

# Bibliografia

- [1] H. Yuan, C. Wang, S. Zhang, and X. Lin, "Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite," *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 288–293, 2012.
- [2] H. E. Bersee, "Composite Aerospace Manufacturing Processes," *Encyclopedia of Aerospace Engineering*, pp. 1–16, 2010. ISBN = 9780470686652.
- [3] J. Gou, Y. Tang, F. Liang, Z. Zhao, D. Firsich, and J. Fielding, "Carbon nanofiber paper for lightning strike protection of composite materials," *Composites Part B: Engineering*, vol. 41, no. 2, pp. 192–198, 2010.
- [4] A. Silva, *Tratamento de Superfícies com plasma de estruturas em material compósito para a indústria aeronáutica*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, 2016.
- [5] J. Gou, Y. Tang, F. Liang, Z. Zhao, D. Firsich, J. Fielding, P. Feraboli, and M. Miller, "Carbon nanofiber paper for lightning strike protection of composite materials," *Composites Part B: Engineering*, vol. 41, no. 6-7, pp. 192–198, 2010.
- [6] "Ligas de alumínio e lítio revidam - Alumínio Insider." <https://aluminiuminsider.com/aluminium-lithium-alloys-fight-back/>. Accessed:2019-10-05.
- [7] "Folha de dados do material ASM." <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=ma2024t3>. Accessed:2019-04-01.
- [8] M. Baucio, *ASM Metals Reference Book*. ASM international, third edit ed., 1993.
- [9] The Aluminium Association, "International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys With Support for On-line Access From: Aluminum Extruders Council Use of the Information," *The Aluminum Association, Arlington, Virginia*, no. Enero 2015, p. 31, 2015.
- [10] "ASM Material Data Sheet." <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA2024T3>. Accessed:2019-05-15.
- [11] A. C. Palumbo, *Caracterização da reatividade das ligas alumínio AA2024-T3 e AA7475-T651 soldadas por fricção (FSW)*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2016.
- [12] "Tratamentos térmicos de ligas de alumínio — Informações Técnicas — Alumínio — Metais & Ligas — Infomet." <https://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-1er.php?codAssunto=57>. Accessed:2019-12-09.
- [13] "O uso de ligas de alumínio na construção de aeronaves." <https://www.experimentalaircraft.info/articles/aircraft-aluminum.php>. Accessed:2019-09-24.
- [14] N. I. Domingues Junior, *Estudo do Comportamento Mecânico da Liga Al-Cu 2024 Solubilizada e Envelhecida para Aplicação Aeronáutica*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2011.
- [15] S. Das, A. J. Thakur, T. Medhi, and B. Das, "An efficient stereo-controlled synthesis of bis-pyrimido-[4,5-d]-pyrimidine derivatives via aza-Diels-Alder methodology and their preliminary bioactivity," *RSC Advances*, vol. 3, no. 10, pp. 3407–3413, 2013.
- [16] R. J. C. Hudson and M. Installations, "Corrosion Control for Ships and Marine Structures," no. April, pp. 36–37, 1954.
- [17] *To 1-1-8 Technical Manual: Application and Removal of Organic Coatings, Aerospace and Non-Aerospace Equipment*. Robins AFB, Ga.: Warncr-Robins Air Logistics Ccntr/LKC, 2010.
- [18] J. Kozol, "Qualification of an Environmentally Safe and Effective Paint Removal Process for Aircraft," *Naval Air Warfare Center Aircraft Division*, p. 9, 1999.
- [19] J. Rowbotham and T. Fielding, "Intended and Unintended Consequences of Reach," *Aerospace Coatings*, vol. 3, pp. 26–27, 2016.
- [20] S. Andrews, "Pintura e Acabamento Introdução," in *Aircraft Paint Application Manual*, ch. 4, pp. 1–18, 2<sup>a</sup> ed., 2013.
- [21] "Aircraft Painting and Finishing," in *Aviation Maintenance Technical Handbook-Airframe*, ch. 8, pp. 2–22, 2012.
- [22] J. L. Graham and T. Yamada, "Understanding the Science Behind How Methylene Chloride / Phenolic Chemical Paint Strippers Remove Coatings." <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a555988.pdf>, 2011.
- [23] "Quanto mais alto, melhor: como a altitude afeta o desempenho dos aviões - Todos a Bordo - UOL." <https://todosabordo.blogosfera.uol.com.br/2017/09/10/aviao-altitude-consumo-combustivel-seguranca-conforto/>. Accessed:2019-09-30.
- [24] B. J. A. Johnson and C. Q. Bliss, "UV-Cure Military Aerospace Coatings — An Emerging Market," *Radtech Report*, pp. 21–25, 2006.

- [25] S. F. Antunes, *Síntese, Caracterização e Avaliação do potencial antimicrobiano de nanopartículas de prata em tintas e vernizes acrílicos à base d'água*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- [26] I. L. M. Silva, *Estudo De Durabilidade De Pinturas " Frias " E Convencionais Expostas Ao Envelhecimento Natural*. PhD thesis, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.
- [27] S. J. D. Cruz, "Estudo de Tintas Autolimpantes e Purificadoras," Master's thesis, Universidade do Minho, 2013.
- [28] C. B. Vanessa Íris, "Remoção Química de Revestimentos Orgânicos em Aeronaves Militares - Estudo da Eficiência dos Decapantes Químicos à Base de Álcool Benzílico," Master's thesis, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, 2016.
- [29] *To 1-1-691 Cleaning and Corrosion Prevention and Control*. Robins AFB, Ga.: Warner-Robins Air Logistics Center/LKC, 2015.
- [30] "Pollution Prevention Opportunity Data Sheet Plastic Media Blasting." <http://https://p2infohouse.org/ref/01/00611.pdf>. Accessed:2019-05-12.
- [31] "Aço galvanizado a quente — Mecânica Industrial." <https://www.mecanicaindustrial.com.br/418-aco-galvanizado-a-quente/>. Accessed:2018-12-18.
- [32] B. Giublin, T. G. Vieira, L. G. Trabasso, and C. A. Martins, "Experimental analysis of the automated process of sanding aircraft surfaces," *The aeronautical Journal*, vol. 118, no. 3995, pp. 53–64, 2014.
- [33] "Aerospace Best Practices: Clean As You Go — AviationPros.com." <https://www.aviationpros.com/article/12083403/aerospace-best-practices-clean-as-you-go>. Accessed:2018-11-15.
- [34] "Whole Lotta Aircraft Sanding Going On — AviationPros.com." <https://www.aviationpros.com/article/11306922/whole-lotta-aircraft-sanding-going-on>. Accessed:2018-11-15.
- [35] D. Rosaaen, "Hexavalent Chromium Exposure to Military Aircraft Painters," Master's thesis, Montana ech of the University of Montana, 2017.
- [36] U. Morelli, "Preliminary Design of an Aircraft Automatic Painting and Paint Removal System," Master's thesis, Universidade Técnica de Lisboa, 2016.
- [37] B. o. S. Stripping, "Pollution Prevention Opportunity data sheet." <https://p2infohouse.org/ref/01/00611.pdf>.
- [38] "Explosão Multi-Mídia - Além da Pintura Inc.: Beyond Painting Inc." <https://beyondpainting.com/media-blasting/>. Accessed:2018-11-14.
- [39] "Why Sandblasting is Important in Achieving a Brilliant Finish." <https://www.flightmarine.com.au/sandblasting-important-achieving-brilliant-finish/>. Accessed:2018-11-15.
- [40] "Plastic Media Blasting Materials — Wet Abrasive & Bead Blasting Media — Automotive & Aircraft Paint Stripper." <http://www.optiblast.com/products.asp>. Accessed:2018-11-14.
- [41] V. K. Champagne, S. M. Grendahl, and J. Campbell, "Effects of the Flashjet Paint Removal Process on the Fatigue Properties of Al 7075," 2005.
- [42] A. Force, O. Coatings, and A. Station, "Flashjet Qualification Test Programs Expand Customer Applications," *A & M Environmental Technotes*, vol. 6, no. 1, pp. 1–4, 2001.
- [43] M. Shamsujjoha, S. R. Agnew, J. R. Brooks, T. J. Tyler, and J. M. Fitz-Gerald, "Effects of laser ablation coating removal (LACR) on a steel substrate: Part 2: Residual stress and fatigue," *Surface and Coatings Technology*, vol. 281, pp. 206–214, 2015.
- [44] N. B. Dahotre and S. P. Harimkar, *Laser fabrication and machining of materials*. Springer Science & Business Media, 2008. ISBN = 9780387723433.
- [45] M. Bass and W. Koechner, *Solid-State Lasers : A Graduate Text*. Springer Science e Mídia comercial, 2002. ISBN = 0387955909.
- [46] D. M. Garcia, *Forno solar com lentes de Fresnel e Aplicações em Laser Solar*. PhD thesis, Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [47] M. Ferreira, *Óptica e Fotónica*. Lidel, 2003. ISBN = 972-757-288-X.
- [48] "Fonctionnement général du laser — Utilisation du laser en médecine." <https://medecinelasers.wordpress.com/2012/02/21/principe-de-fonctionnement-du-laser/>. Accessed:2019-07-01.
- [49] "Aplicações da Física Atômica — Física sem limites." <https://courses.lumenlearning.com/boundless-physics/chapter/applications-of-atomic-physics/>. Accessed:2019-06-04.
- [50] T. Rivas, A. J. Lopez, A. Ramil, S. Pozo, M. P. Fiorucci, M. E. De Silanes, A. García, J. R. De Aldana, C. Romero, and P. Moreno, "Comparative study of ornamental granite cleaning using femtosecond and nanosecond pulsed lasers," *Applied Surface Science*, vol. 278, pp. 226–233, 2013.
- [51] Z. Wang, Y. B. Li, F. Bai, C. W. Wang, and Q. Z. Zhao, "Angle-dependent lubricated tribological properties of stainless steel by femtosecond laser surface texturing," *Optics and Laser Technology*, vol. 81, pp. 60–66, 2016.

- [52] R. A. Ganeev, *Laser-Surface Interactions*. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN = 9789400773400.
- [53] J. I. Ahuir-Torres, M. A. Arenas, W. Perrie, and J. de Damborenea, “Influence of laser parameters in surface texturing of Ti6Al4V and AA2024-T3 alloys,” *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 103, no. November 2017, pp. 100–109, 2018.
- [54] J. D. Majumdar and I. Manna, *Laser material processing*. No. october 2011, second edi ed., 2015. ISBN = 9783540196709.
- [55] C. M. S. Freitas, “Tecnologia laser para limpeza de moldes de matriz polimérica,” Master’s thesis, Universidade de Aveiro, 2016.
- [56] A. K. Nath, S. Sarkar, G. Muvvala, D. P. Karmakar, S. S. Chakraborty, S. Mullick, and Y. K. Madhukar, *Sustainable Material Forming and Joining*. No. February, 2019. ISBN = 9781315163147.
- [57] T. M. Cavalcanti, M. Helena, C. D. Vasconcelos, R. Q. D. Almeida-barros, A. Patrícia, and A. Feitosa, “Knowledge of the physical properties and interaction of laser with biological tissue in dentistry,” *Anais brasileiros de dermatologia*, vol. 86, no. 5, pp. 955–960, 2011.
- [58] L. C. S. Antunes, *Radiação de Corpo Negro Lei de Stefan-Boltzmann Lei do Deslocamento de Wien*. Phd thesis, Universidade da Beira Interior, 2012.
- [59] C. T. Walters, “Short-pulse laser removal of organic coatings,” in *High-Power Laser Ablation III*, vol. 4065, pp. 567–575, International Society for Optics and Photonics, 2000.
- [60] A. Week and H.-e. L. Found, “United States patent,” *Geothermics*, vol. 14, no. 4, pp. 595–599, 1985.
- [61] S. G. Pantelakis, T. B. Kermanidis, and G. N. Haidemenopoulos, “Mechanical behavior of 2024 Al alloy specimen subjected to paint stripping by laser radiation and plasma etching,” *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 25, no. 2, pp. 139–146, 1996.
- [62] R. E. Litchfield, G. W. Critchlow, and S. Wilson, “Surface cleaning technologies for the removal of crosslinked epoxide resin,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 5, pp. 295–303, 2006.
- [63] H. e. S. C. e. L. Y. e. L. Z. e. G. W. e. C. Y. e. Z. S. e. L. L. Zhang, FD e Liu, “Comportamento corrosivo da liga de alumínio aa7024 limpa a laser,” *Applied Surface Science*, vol. 435, pp. 452–461.
- [64] A. Iakovlev, J. Ruzankina, S. Kascheev, O. Vasilyev, V. Parfenov, and A. Grishkanich, “Laser anti-corrosion treatment of metal surfaces,” *High-Power Laser Materials Processing: Applications, Diagnostics, and Systems VI*, vol. 10097, p. 100970S, 2017.
- [65] R. H. M. de Siqueira, A. C. de Oliveira, R. Riva, A. J. Abdalla, and M. S. F. de Lima, “Comparação das propriedades mecânicas de juntas de alumínio obtidas por soldagem a laser (LBW), por friction stir welding (FSW) e rebitadas para aplicação em estruturas aeronáuticas,” *Soldagem e Inspecao*, vol. 19, no. 2, pp. 145–151, 2014.
- [66] C. S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, and Y. W. Mai, “Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: A review,” *International Journal of Fatigue*, vol. 24, no. 10, pp. 1021–1036, 2002.
- [67] F. Zhao, W. Z. Bernstein, G. Naik, and G. J. Cheng, “Environmental assessment of laser assisted manufacturing: Case studies on laser shock peening and laser assisted turning,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, no. 13, pp. 1311–1319, 2010.
- [68] “Laser Paint Removal Takes Off in Aerospace — Features — Jan 2017 — Industrial Photonics.” <https://www.photonics.com/Articles/Laser-Paint-Removal-Takes-Off-in-Aerospace/a61353>. Accessed:2018-11-18.
- [69] “Sistema laser retira tinta de aeronaves de tamanho normal — Soluções Industriais a Laser.” <https://www.industrial-lasers.com/surface-treatment/article/16485646/laser-system-strips-paint-from-fullsize-aircraft>. Accessed:2019-10-05.
- [70] “Decoating Laser Decapagem de Tinta a Laser — Sistema de laser de CO2 — Par.” <https://www.par.com/technologies/pulsed-co2-lasers/applications/decoating/>. Accessed:2019-10-17.
- [71] “DUALSCOPE ® FMP100 The most powerful and user-friendly solution for measuring coating thickness.” <https://www.fischer-technology.com/fileadmin/documents/broc/EN/BROC-FMP100-150-902-110-en.pdf>, note = Accessed: 2019-04-20.
- [72] “Profilometria óptica para topografia de superfície, revestimento, imagem 3D.” <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/optical-profilometry>. Accessed: 2019-06-07.
- [73] “S neox - Profiler óptico 3D.” <https://www.sensofar.com/metrology/sneox/>. Accessed: 2019-06-07.
- [74] “The IIT Foundation Series - Physics Class 8, 2/e - Google Livros.” <https://books.google.com.br/books?id=NKh9dQKnTdEC&printsec=frontcover&hl=pt-PT&#v=onepage&q&f=false>. Accessed: 2019-07-29.
- [75] M. R. d. S. Oliveira, *Superfícies Super-Hidrofóbicas obtidas através de Microestruturas Litografadas*. PhD thesis, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011.
- [76] “Ângulo de contato e energia de superfície..” <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulocontenergiasuperf.htm>. Accessed:2019-05-14.

- [77] L. Marisa and V. Ferreira, *Revestimentos Hidrofóbicos*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [78] Koswa, *Materials Engineering and Science an Introduction To Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. 2003. ISBN = 3175723993.
- [79] A. P. Steigleder, *Estudo morfológico da plana savina molesta: uma contribuição para a biônica e o design de produto*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia - Faculdade de Arquitetura, 2010.
- [80] “BIG&gt; Análise de Queda.” <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>. Accessed:2019-02-28.
- [81] “Ângulo de contato.” <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/contact-angle.html>. Accessed: 2019-05-07.
- [82] R. K. Thomas, Sabu; Thomas, Raju; Zachariah, Ajesh K.; Mishra. ISBN = 9780323461467.
- [83] R. S. Das and Y. K. Agrawal, “Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 57, no. 2, pp. 163–176, 2011. ISBN = 09242031.
- [84] G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy Principles, Methods, Applications*. Springer, 1969. ISBN = 9783642880735.
- [85] B. F. Rodrigues da Silva, “Tecnologia laser para limpeza de superfícies na indústria naval,” Master’s thesis, Universidade de Aveiro, 2018.
- [86] “Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica > Equipamentos Integrados na Rede e sua Utilização.” <https://www.ua.pt/demac/PageText.aspx?id=7327>. Accessed:2019-06-28.
- [87] M. H. Ef and T. E. M. Jeol, “Energy Filtered 200kV Transmission Electron Microscope HR-(EF)TEM - JEOL 2200FS,” p. 6301, 2005.
- [88] R. d. F. Viegas, *Compositional characterization of iron gall inks in manuscripts using non-destructive techniques*. PhD thesis, Universidade Técnica de Lisboa, 2014.
- [89] “Carbonato de cálcio micronizado.” <http://www.adexim-comexim.com.br/carbonato-calcio-micronizado>, note = Accessed:2019-09-27.
- [90] “Usos do elemento químico estrôncio no cotidiano — Tabela Periódica.” <http://www.avioesbrasil.com.br/tinta-pu-aeronautica-nivel-aeroespacial-com-resistencia-a-skydrol-otima-cobertura-e-brilho>. Accessed:2019-09-30.
- [91] H. Makishima, T. Toyoda, N. Okamura, H. Yano, A. Mizoguchi, and Y. Hiromori, “Ink composition for ink jet recording,” July 21 1981. US Patent 4,279,653.
- [92] “Tinta Cromo Espelhada — Tinta CROMO.” <https://www.stardustcolors.pt/tinta-cromo-varias-ofertas/141-tinta-cromo-espelhada-4-versoes.html>. Accessed:2019-12-01.
- [93] M. Young, *Óptica e Lasers*, vol. 15. 1998. ISBN = 85-314-0333-2.
- [94] B. A. Moffitt and J. C. Batty, “Predictive Thermal Analysis of the Combat Sentinel Satellite,” *AIAA/USU Conference on Small Satellites*, pp. 1–12, 2002.
- [95] L. Xia and R. L. McCreery, “Structure and function of ferricyanide in the formation of chromate conversion coatings on aluminum aircraft alloy,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 10, pp. 3696–3701, 1999.
- [96] L. Liangliang, “Corrosion Protection Provided By Trivalent Chromium Process,” Master’s thesis, Michigan State University, 2013.
- [97] E. C. Botelho, L. C. Pardini, and M. C. Rezende, “Avaliação Da Colagem Estrutural Na Obtenção De Compósitos Híbridos De Fibra Contínua / Epóxi / Alumínio,” *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, pp. 117–118, 2001.
- [98] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, P. Freitas, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, and C. Serra, “Microstructure of the passive layer formed on AA2024-T3 aluminum alloy surface implanted with nitrogen,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, no. 3-4, pp. 290–293, 2007.
- [99] A. F. Ribeiro Venâncio, *Características e comportamento de combinações metal duro-ferro fundido para aplicações de desgaste*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, 2018.
- [100] G. Celso and F. Fragat, “Perfil de Rugosidade de Superfícies de Aço-carbono x Espessura de Tintas e de Esquemas de Pintura - Um Tema Importante para Ser Debatido,” *Seminário Brasileiro de Pintura Anticorrosiva*, vol. 2, no. 1, 2014.
- [101] P. d. C. Ferreira, *Compostos Fotoluminescentes Baseados em Dibenzotiadiazolas e Bipiridinas Ionofílicas: Síntese e Aplicação*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- [102] H. Yuan, C. Wang, S. Zhang, and X. Lin, “Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite,” *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 288–293, 2012.
- [103] E. P. Grande, I. C. Ferrari, and E. Borges, *QUÍMICA*. 5ª ed., 2002. ISBN = 8502040278.
- [104] D. J. D. MAIO, *Desenvolvimento de “ tinta ” com pó de cortiça com desempenho acústico otimizado*. PhD thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010.

- [105] H. E. Howe, "Industrial and engineering chemistry: Editorials," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 27, no. 5, pp. 481–484, 1935.
- [106] F. Fragata, M. Sens, and M. Sebrão, "Influência da cor de tintas de poliuretano na absorção e na dissipação de calor," *Corrosão e Protecção de Materiais*, vol. 34, no. 2, pp. 53–59, 2015.
- [107] D. M. Nair, *Biodegradable hydrogels from silk sericin Development and characterization for medical applications*. PhD thesis, Sree Chitra Tirunal INSTITUTE FOR MEDICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY, 2015.
- [108] T. Gnanasambandan, S. Gunasekaran, and S. Seshadri, "FT-IR, FT-Raman, UV-Vis spectral and normal coordinate analysis of chlorzoxazone," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1061, no. 1, pp. 124–133, 2014.
- [109] C. P. Coatings, "Application Note - Forensics 1 Investigation of Car Paint Coatings with the Combined Raman LIBS System CORALIS."
- [110] S. Liu, "The Development of Environmentally-Friendly Treatments for the Protection of Areospace Aluminium Alloys," 2007.
- [111] OGMA, *Manual Interno da OGMA: Processo e Curso de Pintura Aeronautica*, 2010.
- [112] A. E. Hughes, S. Mayo, Y. S. Yang, T. Markley, S. V. Smith, S. Sellaiyan, A. Uedono, S. G. Hardin, and T. H. Muster, "Using X-ray tomography, PALS and Raman spectroscopy for characterization of inhibitors in epoxy coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 74, no. 4, pp. 726–733, 2012.
- [113] T. J. Skierski and B. Hills, "System and Method for Programming a Weighing Scale Using a Key Signal To Enter a Programming Mode," 2007.
- [114] G. X. Chen, T. J. Kwee, K. P. Tan, Y. S. Choo, and M. H. Hong, "Laser cleaning of steel for paint removal," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 101, no. 2, pp. 249–253, 2010. ISBN = 0033901058.
- [115] X. Li, Q. Zhang, X. Zhou, D. Zhu, and Q. Liu, "The influence of nanosecond laser pulse energy density for paint removal," *Optik*, vol. 156, pp. 841–846, 2018.
- [116] K. Liu and E. Garmire, "Paint removal using lasers," *Applied Optics*, vol. 34, no. 21, p. 4409, 1995.
- [117] J. M. Miranda Fernandes, "Estudo da tecnologia laser na reparação de defeitos em louças cerâmicas," Master's thesis, Universidade de Aveiro, 2016.
- [118] A. Lamraoui, S. Costil, C. Langlade, and C. Coddet, "Laser surface texturing (LST) treatment before thermal spraying: A new process to improve the substrate-coating adherence," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. SUPPL. 1, pp. S164–S167, 2010.
- [119] V. D. Ta, A. Dunn, T. J. Wasley, J. Li, R. W. Kay, J. Stringer, P. J. Smith, E. Esenturk, C. Connaughton, and J. D. Shephard, "Laser textured surface gradients," *Applied Surface Science*, vol. 371, pp. 583–589, 2016.
- [120] J. Qi, K. L. Wang, and Y. M. Zhu, "A study on the laser marking process of stainless steel," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 139, no. 1-3 SPEC, pp. 273–276, 2003.
- [121] E. Cicală, A. Soveja, P. Sallamand, D. Grevey, and J. M. Jouvard, "The application of the random balance method in laser machining of metals," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 196, no. 1-3, pp. 393–401, 2008.
- [122] A. Vieira, *Análise e estudo de parâmetros para texturização a laser com pulsos ultracurtos para melhoria das propriedades tribológicas de componentes de motor*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2018. ISBN = 9788578110796.
- [123] J. A. Araujo, F. S. L. Cassino, and A. R. da Costa, "Texturização por Laser ND: YAG e comportamento tribológico de um revestimento de cromo," *Rem: Revista Escola de Minas*, vol. 57, no. 1, pp. 11–18, 2004.
- [124] "Lasersystem CL 600 - Adapt Laser Systems." <https://www.adapt-laser.com/lasersystem-cl-600/>. Accessed:2019-10-24.
- [125] J. Pedro and S. Ferreira, "Estudo do Impacto da Automatização do Sistema de Pintura e Despintura de Aeronaves Engenharia Aeroespacial," Master's thesis, Universidade Técnica de Lisboa, 2018.